Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — E. G. Acheson, Präsident der International Acheson Graphite Co., Niagara-Falls, N. Y. — Dr. H. Alexander, Chemiker, Berlin. — Dr. P. Askenasy, Direktor des Konsortiums für elektrochemische Industrie, Nürnberg. — H. Becker, Herausgeber von „L'Industrie électrochimique", Paris. — Anson G. Betts, Elektrometallurg, Troy, N. Y. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. W. Borchers, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — D. Chieraviglio, Ingenieur, Avigliana, Turin. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. A. Classen, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Herausgeber von „The Electrochemist and Metallurgist", London. — Dr. F. Dieffenbach, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr. J. Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — Dr. G. Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. — Dr. P. Ferchland, Berlin. — A. J. Fitz-Gerald, Chemiker der International Acheson Graphite Co., Niagara-Falls, N. Y. — H. Gall, Direktor der Société d'Electrochimie, Paris. — G. Gin, Elektrometallurg, Paris. — Dr. Ing. F. E. Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. C. Häussermann, Professor an der Technischen Hochschule, Stuttgart. — Dr. G. Hausdorff, vereideter Chemiker, Essen. — Dr. R. Hammerschmidt, Elektrochemiker, Charlottenburg. — Dr. M. Huth, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — Dr. K. Kellner, Generaldirektor, Wien. — J. B. C. Kershaw, F. I. C. Elektrochemiker, London. — Staatsrat A. Krakau, Professor am elektrotechn. Institut, St. Petersburg. — Dr. H. Landolt, Direktor der Gesellschaft für elektrochem. Industrie, Turgi. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Techn. Hochschule, Karlsruhe. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgen. Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — Dr. Ing. O. v. Miller, Kgl. Baurat, München. — A. Minet, Herausgeber von „L'Electrochimie", Paris. — Dr. A. Miolati, Professor am Kgl. italienischen Gewerbemuseum, Turin. — Reg.-Rat A. Nettel, Mitglied des Patentamtes, Berlin. — Dr. K. Norden, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direktor bei der Aktien-Ges. zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — Dr. F. Peters, Privatdozent an der Königlichen Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Wien. — Dipl. Chem. Dr. O. Prelinger, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — A. J. Rossi, Elektrometallurg, NewYork. — E. Stassano, Elektrochemiker, Rom. — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, NewYork. — M. v. Uslar, Dipl. Hütteningenieur der Siemens & Halske A. G., Berlin. — Dr. Th. Zettel, Elektrochemiker, Wien

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Wien.

XVI. Band.

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1904.

Die

Darstellung des Zinks

auf

elektrolytischem Wege.

Von

Dr. ing. Emil Günther,
Hütten-Ingenieur, Aachen.

Mit 59 in den Text gedruckten Abbildungen.

Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1904.

Seinem verehrten Lehrer

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Borchers

in aufrichtiger Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Vorwort.

Als zur Zeit die Versuche aufgenommen wurden, elektrolytische Verfahren zur Gewinnung von Metallen in den technischen Grossbetrieb einzuführen, waren es neben anderen besonders auch die Metalle Zink und Kupfer, welche man auf diesem Wege herzustellen erstrebte. Bekanntlich ist nun für die Metallurgie des letzteren, namentlich was die Raffination anlangt, die Elektrolyse im Laufe weniger Jahre von ganz hervorragender Bedeutung geworden, die Zinkelektrolyse dagegen hat ein gewisses Anfangsstadium nicht zu überschreiten vermocht. Während sich Ende der achtziger bis über Mitte der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts ein reges Interesse für die Herstellung von Zink auf elektrolytischem Wege durch zahlreiche, rasch aufeinander folgende Patente bekundete, scheint dieses Interesse in den letzten Jahren fast vollständig erlahmt zu sein. Nur ausnahmsweise hört man von neuen Vorschlägen nach dieser Richtung hin; die fabrikmässige Herstellung von Elektrolytzink ist meines Wissens auf eine einzige Anlage beschränkt geblieben.

Worin die Ursache der neuerlichen Vernachlässigung dieses Gebietes zu suchen ist, soll hier unerörtert bleiben, man wird wahrscheinlich eine grössere Anzahl von Gründen anführen können, die unter sich wieder auf ganz verschiedene Umstände und Verhältnisse zurückzuführen sind. Ebensowenig wie ich nun die übergrossen Hoffnungen der früheren Jahre in Hinsicht auf die elektrolytische Zinkgewinnung teilen konnte, ebensowenig vermag ich die Interessenlosigkeit zu befürworten, die diesem Prozess jetzt anscheinend entgegengebracht wird. Ich bin selbst mehrere Jahre in der fabrikmässigen Herstellung von Elektrolytzink tätig gewesen und stehe nicht an, auf Grund der in dieser Zeit gemachten Erfahrungen der Ansicht Ausdruck zu verleihen, dass eine rentable Fabrikation von Zink durch Elektrolyse keineswegs zu den Unmöglichkeiten zu rechnen ist, vorausgesetzt, dass auch sonst günstige Arbeitsbedingungen vorliegen. Es ist wohl nicht zu verkennen, dass die Zinkelektrolyse in technischer wie in wirtschaftlicher Beziehung grösseren Schwierig-

keiten zu begegnen haben wird als beispielsweise die Kupferelektrolyse; was indessen die Technik des Prozesses anlangt, so ist hier darauf aufmerksam zu machen, dass die Ergebnisse der neueren Forschungen der physikalischen Chemie und Elektrochemie auch in die Fachkreise erst jetzt nach und nach Eingang gefunden haben und noch finden. Erst jetzt sind also auch weiteren Kreisen Hilfsmittel an die Hand gegeben, die den früheren Forschern verschlossen blieben; diese waren ausschliesslich auf den empirischen Weg angewiesen.

Obigen Erwägungen folgend, habe ich mich gern der mir gewordenen Aufgabe, vorliegende Monographie zu schreiben, unterzogen. Ich habe einerseits versucht, zusammenzutragen, was ich über dieses Gebiet in der Literatur vorfand — unter vornehmlicher Berücksichtigung der Aufzeichnungen in deutscher und englischer Sprache — und anderseits mir auch erlaubt, meine eigenen Erfahrungen niederzulegen, die ich während meiner Praxis sammelte.

Ich übergebe die anspruchslose Arbeit der Öffentlichkeit und bitte die Herren Fachgenossen um eine geneigte Prüfung und Beurteilung. Mitteilungen über nicht zu vermeidende Mängel und Irrtümer werde ich stets gern mit bestem Dank entgegennehmen.

Herrn cand. rer. met. Eiländer danke ich an dieser Stelle noch besonders für die sorgfältige Durchsicht der Korrektur und die Anfertigung des Registers.

Aachen, im September 1904.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Eigenschaften. Zink gehört zu den ziemlich selten vorkommenden Stoffen. Seiner Farbe nach ist es ein weisses Metall mit einem Stich ins Bläuliche, auf der frischen Bruchfläche besitzt es starken Metallglanz. Zink schmilzt bei 420 Grad C. und siedet bei 930 Grad. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 7,0 bis 7,2. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es ziemlich spröde, zwischen 100 Grad und 150 Grad C. wird es aber so geschmeidig und dehnbar, dass es sich zu Blechen walzen, zu Draht ausziehen und mit dem Hammer bearbeiten lässt. Bei 200 Grad C. wird es wieder sehr spröde. Gegen atmosphärische Einflüsse ist es ziemlich widerstandsfähig. Zwar verliert es sehr bald seinen schönen metallischen Glanz an der Oberfläche und bedeckt sich mit einer unscheinbaren grauweissen Schicht von basisch kohlensaurem Zink ($ZnCO_3 \cdot 2\,Zn\,(OH)_2$ (nach Bonsdorff), aber dieser Überzug schützt das darunter befindliche Metall vor weiterer Zerstörung. Der Überzug liegt sehr fest auf, wird von Regenwasser wenig gelöst und bleibt äusserst dünn. Pettenkofer[1]) fand, dass auf einem Zinkblech, welches 27 Jahre zur Bedachung gedient hatte, nur eine etwa 0,01 mm starke Schicht oxydiert worden war.

Bei höherer Temperatur, so schon beim Schmelzen unter Luftzutritt, oxydiert sich Zink leicht zu Zinkoxyd, bis zur Siedetemperatur erhitzt, verbrennt es mit schöner grünlichweisser Flamme zu derselben Verbindung.

Das Zink löst sich in den meisten Säuren, chemisch reines Zink allerdings bedeutend langsamer als solches, welches durch kleine Beimengungen fremder Metalle verunreinigt ist. Auch wässerige Alkalien greifen das Zink unter Entwicklung von Wasserstoff an, jedoch ist die Einwirkung der Alkalien eine weit weniger heftige als

1) „Dingl. polyt. Journ." 145, S. 296.

die der Säuren. In der elektrochemischen Spannungsreihe steht das Zink mit an erster Stelle und rangiert seiner Elektropositivität nach fast direkt hinter den Erdalkalimetallen. Die meisten Schwermetalle können daher mittels Zink metallisch aus ihren Lösungen ausgeschieden werden, während kein anderes bei gewöhnlicher Temperatur beständiges Metall Zink aus seiner Salzlösung metallisch niederzuschlagen vermag.

Produktion. Als Hauptproduktionsländer galten früher Schlesien, Rheinland und Belgien. In neuerer Zeit ist noch Nordamerika dazu gekommen. Nach Berichten von R. Merton & Comp.-London[1]) betrug die Produktion der Zinkhütten in englischen Tons (à 1016 kg) in:

	im Jahre 1886	im Jahre 1888
Rheinland und Belgien	129000	133245
Schlesien	81630	83375
Grossbritannien	20730	26783
Frankreich und Spanien	13305	16140
Polen	4145	3785
Österreich	3760	4977
Vereinigte Staaten von Amerika .	36000	50000
Zusammen	288570	318305

Nach Aufstellungen des bekannten Jahrbuches „Mineral Industry“[2]) war die Zinkproduktion in metrischen Tonnen:

	im Jahre 1890	im Jahre 1892	im Jahre 1894	im Jahre 1896	im Jahre 1898
Österreich	5449	5237	6810	6888	7302
Belgien	82701	91546	99630	113361	119067
England	29614	30798	32578	25279	28387
Frankreich . . .	19372	20609	23387	45585	37155
Deutschland . . .	139266	139938	143577	153082	154867
Russland	3774	4374	5014	6257	5664
Spanien	5919	5925	5100	6133	6031
Vereinigte Staaten .	61111	76279	67135	70432	103514
Italien	—	—	—	—	250
Zusammen . . .	347206	374706	383225	417016	462237

Im Jahre 1900 betrug die Produktion nach „Engineering and Mining Journal“ 1901, S. 293 in:

1) Steger, „Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten“. Stuttgart 1896.

2) „Mineral Industry“, Bd. 3 (1894), S. 531 und Bd. 9 (1900). S. 668.

Rheinland, Belgien, Holland . .	189301	Tonnen,
Schlesien	102316	„
England	50307	„
Frankreich und Spanien . . .	31110	„
Polen	5969	„
Österreich und Italien	7087	„
Summa:	366090	Tonnen,
Vereinigte Staaten von Amerika.	111795	„
Summa:	477885	Tonnen.

Es ist also die Weltproduktion an Zink von rund 290000 Tonnen im Jahre 1886 auf fast 480000 Tonnen im Jahre 1900 gestiegen, was einer Zunahme von 65 Prozent entspricht. Deutschland nimmt zwar unter den Zink produzierenden Ländern noch immer die erste Stelle ein, doch treten bereits Belgien und die Vereinigten Staaten von Nordamerika mit Deutschland in scharfe Konkurrenz auf diesem Gebiete. Namentlich in dem letzteren, an Mineralschätzen so reichen Lande hat die Zinkgewinnung ganz ausserordentliche Fortschritte gemacht und beträgt die Produktion fast 112000 Tonnen im Jahre 1900 gegen 36000 Tonnen im Jahre 1886. Es bedeutet dies eine Zunahme von über 200 Prozent.

Verwendung. Das Zink findet wegen seinen wertvollen Eigenschaften in der Technik, wie im gewöhnlichen Leben die mannigfachste Anwendung, sowohl als Metall, als auch in seinen Verbindungen.

In Form von Blech benutzt man es gern zur Herstellung der Bedachung von Häusern, Hallen u. s. w. In manchen Ländern verwendet man bei Errichtung leichterer Baulichkeiten mit Vorliebe das Zinkblech nicht nur zur Herstellung des Daches allein, sondern auch zu derjenigen der Wände. Weiter dient es vielfach als Schutzbeschlag für Holzteile, so z. B. auch als Schiffsbeschlag. Man verfertigt aus Zinkblech die verschiedentlichsten Gebrauchsgegenstände, wie Eimer, Flaschen, Büchsen u. s. w. Es ersetzt einerseits das teure Kupferblech, anderseits das billige, aber wenig haltbare Weissblech.

In Laboratorien wird Zink in Form von Stangen oder Granalien zur Erzeugung von Wasserstoffgas verwendet. Nicht unbeträchtliche Mengen von Zink werden aufgebraucht als Anodenmaterial für elektrische Elemente und Batterieen.

Zink ist eines der kräftigsten Reduktionsmittel, über welche die Chemie verfügt, zumal in ganz fein verteiltem Zustande, als sogen. Zinkstaub. Man benutzt daher auch Zinkstaub in der Technik in

ausgedehntem Masse zur Reduktion von Indigoblau, Nitrobenzol u. s. w. Besonders wichtig ist die reduzierende Wirkung des Zinkstaubes für die Reinigung von Zinklösungen selbst. Zinklaugen, welche verunreinigt sind durch Kupfer, Silber, Blei, Kadmium, Arsen u. s. w., können leicht von diesen Verunreinigungen befreit werden durch Zusatz von Zinkstaub in geringem Überschuss. Die Metalle werden reduziert und so ausgefällt. Ausserdem findet Zinkstaub auch Verwendung als Anstreichfarbe, namentlich für Eisen.

Seine leichte Schmelzbarkeit und verhältnismässige Billigkeit machen das Zink geeignet für Giessereizwecke, sowohl für sich allein, als legiert mit anderen Metallen. Zink legiert sich leicht mit Silber, Kupfer, Zinn, Gold, Nickel, Antimon, Quecksilber, dagegen nur in beschränktem Masse mit Eisen, Wismut, Blei. Die Aufnahmefähigkeit des Zinks für Blei ist grösser bei höherer, und geringer bei niederer Temperatur. Nach den neuesten Untersuchungen von Roessler und Edelmann [1]) nimmt Zink bei 650 Grad C. 5,6 Prozent *Pb* auf, bei seiner Schmelztemperatur (420 Grad) dagegen nur noch 1,7 Prozent *Pb*. Dieser Umstand ist von Wichtigkeit für die Raffination bleihaltigen Zinks auf metallurgischem Wege.

Auf das Verhalten des Zinks, sich mit Silber in fast beliebiger Menge, mit Blei aber nur in beschränktem Masse zu legieren, gründet sich der bekannte Prozess im Bleihüttenbetrieb, die sogen. Zinkentsilberung.

Von grosser Bedeutung für die Technik sind die Legierungen des Zinks mit Kupfer, resp. mit Kupfer und Zinn. Mit ersterem Metall legiert, bildet es das schon in frühester Zeit bekannte Messing, Tombak, Montzmetall u. s. w., mit Kupfer und Zinn dagegen die verschiedenen Bronzen, als Kunstbronze, Münzenbronze, Maschinenbronze. Während in den Bronzen das Zink in verhältnismässig geringen Mengen (von 1 Prozent bis höchstens 10 Prozent) vorhanden ist, steigt sein Gehalt in manchen Messingsorten bis zu 50 Prozent. Die Bronzen zeichnen sich durch grössere Härte und Festigkeit, Messing und Tombak durch grössere Geschmeidigkeit aus.

Eine weitere Verwendung ist in den letzten Jahrzehnten dem Zink durch das Verfahren der Galvanostegie erwachsen. Um eiserne Gegenstände, vor allem Bleche und Draht, gegen allzu zeitige Abnutzung durch Rosten zu schützen, überzieht man sie auf galvanischem Wege mit einer dünnen Schicht metallischen Zinks.

Haben wir oben die Verwendung des Zinks als Metall, bezw. als Legierung kurz erörtert, so erübrigt es, noch auf seine Verwertung

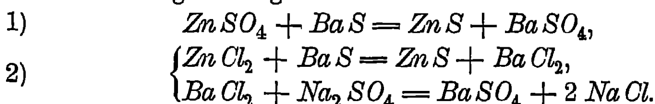
---

1) Schnabel, „Handbuch der Metallhüttenkunde“ 1896, 2. Bd., S. 3.

hinzuweisen, zu der es in seinen chemischen Verbindungen herangezogen wird. Unter den technisch verwertbaren chemischen Verbindungen sind hauptsächlich zu nennen das Zinkoxyd, Schwefelzink, Zinkchlorid und Zinksulfat.

Die Verbindung des Zinks mit Sauerstoff bildet ein neutrales, bei gewöhnlicher Temperatur schön weisses, in der Hitze gelbliches Pulver. Es ist unlöslich in Wasser und sehr feuerbeständig. Es findet vielfach Verwendung als Ölfarbenanstrich. Wenn es auch dem Bleiweiss an Deckkraft nicht gleichkommt, so hat es vor ihm den Vorzug, dass es durch Schwefelwasserstoff nicht gebräunt wird. Ein weiterer Vorzug ist der, dass seine fabrikmässige Herstellung nicht nachteilig auf die Gesundheit der damit beschäftigten Arbeiter einwirkt.

In neuerer Zeit benutzt man an Stelle des Zinkoxyds als Anstrichfarbe häufig ein Gemisch von Schwefelzink und schwefelsaurem Baryt (Lithopone). Lithopone kann sowohl unter Benutzung von Zinksulfat, als unter solcher von Zinkchlorid hergestellt werden. Die Reaktionsgleichungen sind:



1) $$ZnSO_4 + BaS = ZnS + BaSO_4,$$

2) $$\begin{cases} ZnCl_2 + BaS = ZnS + BaCl_2, \\ BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,NaCl. \end{cases}$$

Zinkchlorid ist in wasserfreiem Zustande ein fester Körper, schmelz- und sublimierbar. An der Luft zieht Chlorzink begierig Feuchtigkeit an und zerfliesst. Allgemein ist es wohl als wässerige Lösung oder Chlorzinklauge bekannt. In konzentriertem Zustande wirkt diese Lauge stark ätzend, in verdünnterem Zustande desinfizierend. Infolge beider Eigenschaften ist es offizinell und findet Verwendung in der Chirurgie, indem es einerseits als Ätzmittel, anderseits sehr ausgedehnt zu Verbandzwecken bei Operationen oder Verwundungen herangezogen wird. Die rohe Chlorzinklauge, welche man durch Auflösen von Zinkabfällen in roher Salzsäure erhält, dient vielfach zum Imprägnieren von Holz, so namentlich von Eisenbahnschwellen. Auch diese Anwendung verdankt es seiner desinfizierenden Wirkung, es soll das Holz gegen Fäulnis schützen.

Rührt man in konzentrierte Chlorzinklösung so viel Zinkoxyd ein, bis eine breiige Masse entsteht, so erstarrt diese Masse nach kurzer Zeit zu einem recht festen und harten Kitt. Um ihn noch härter zu machen, setzt man dem Zinkoxyd in diesem Falle etwas höchst fein geriebenes, geschlämmtes Glaspulver zu. Die Masse muss sofort verbraucht werden, da sie schon nach wenigen Minuten erhärtet. Ein geringer Zusatz von Borax verzögert die Erhärtung etwas.

Eine Mischung von Chlorzinklösung und Chlorammoniumlösung, und zwar im Verhältnis 1 : 1, ist bekannt unter dem Namen Lötwasser. Wie der Name besagt, findet die Lösung Anwendung beim Löten, ferner beim Verzinnen von Eisen, Kupfer u. s. w. Ihre Wirkung besteht darin, dass sie die auf der Oberfläche der zu lötenden, bezw. zu verzinnenden Metalle befindliche Oxydschicht auflöst und es so ermöglicht, dass das flüssige Lötmetall (Zinn) mit dem nicht flüssigen Metall in direkte Berührung kommt.

Zinksulfat entsteht leicht durch Oxydation des Sulfides, es findet sich daher auch in der Natur in Gemeinschaft mit dem letzteren. Künstlich wird es dargestellt durch vorsichtiges Rösten von Blende und Auslaugen des entstandenen Sulfates mit Wasser. Natürlich ist es in diesem Falle nicht rein und muss von den Fremdkörpern befreit werden. In welcher Weise dies geschieht, soll später ausführlich erörtert werden. Das Zinksulfat findet ausgedehnte Verwendung in den Kattundruckereien, zum Läutern von Öl bei der Bereitung von Firnis. In der Medizin wird es namentlich zur Herstellung von Augenwässern benutzt. Für unsere Zwecke ist es neben Chlorzink besonders wichtig als Ausgangsmaterial für die technische Zinkelektrolyse.

Vorkommen. Was das Vorkommen des Zinks anlangt, so ist schon gesagt worden, dass es zu den weniger häufig vorkommenden Elementen gehört. Becker[1]) und Shipson[2]) wollen Zink gediegen bei Victoria in Australien gefunden haben. Wenn hier kein Irrtum vorliegt, so kann es sich doch nur um eine höchst seltene Ausnahme handeln. Im allgemeinen findet sich Zink in der Natur nur in Verbindung mit anderen Elementen als Erz. Die wichtigsten Zinkerze, welche für die Verhüttung in Frage kommen, sind Zinkblende oder Sphalerit (ZnS), Zinkspat, edler Galmei oder Smithsonit ($ZnCO_3$), Kieselzinkerz, Kieselgalmei, Calamin oder Hemimorphit ($Zn_2SiO_4 + H_2O$), weniger von Bedeutung sind infolge ihres seltenen Vorkommens Rotzinkerz oder Zinkit (ZnO), Franklinit $3(FeZn)O + (FeMn)_2O_3$.

Die Zinkblende ist jedenfalls als das wichtigste Mineral für die hüttenmännische Erzeugung von Zink anzusehen. Der Formel ZnS würden theoretisch 67 Prozent Zink und 33 Prozent Schwefel entsprechen, doch ist die Zinkblende stets mit Schwefeleisen verunreinigt, wobei der Gehalt an Eisen auf 12 Prozent und mehr steigen kann.

1) „Jahresber. Mineral." 1857, S. 698.
2) „Compt. rend." 55, S. 218.

Von anderen Metallen enthält die Blende oft neben Kadmium (bis 3 Prozent) noch in geringen Mengen Blei, Silber, Indium, Thallium, Gallium u. s. w. Die Zinkblende findet sich in den meisten Ländern der Welt. Von den uns am meisten interessierenden deutschen Vorkommen seien erwähnt diejenigen im Harz, Erzgebirge, Schlesien, Westfalen, Rheinland, Baden, Hessen-Nassau.

Der Zinkspat oder Smithsonit ist ebensowenig reines Zinkmineral wie die Zinkblende. Als Begleiter treten hier meistens die Karbonate des Kadmiums, Eisens, Mangans, Calciums und Magnesiums auf. Reiner Zinkspat müsste halten 64,8 Prozent ZnO oder 52 Prozent metallisches Zink, jedoch fällt der Zinkgehalt oft bis auf 40 Prozent und darunter. Wichtigere deutsche Vorkommen sind: Altenberg bei Aachen, Oberschlesien, Westfalen, Baden, ausserdeutsche: Polen, Griechenland, Sardinien, nördliches Spanien, England, Vereinigte Staaten von Amerika, Algier.

Kieselzinkerz oder Kieselgalmei in reinem Zustande hält 67,5 Prozent ZnO oder 54,16 Prozent Zn. An Bedeutung für die Zinkverhüttung steht es den beiden erstgenannten Erzen wesentlich nach, weil es in geringeren Mengen vorkommt. Es findet sich meistens in Gemeinschaft mit Zinkspat an denselben Orten und vielleicht ebenso häufig, aber nicht so reichlich.

Rotzinkerz oder Zinkit ist bis jetzt nur im Staate New Jersey in Nordamerika gefunden worden. Hier tritt es allerdings in grossen Massen auf. Innerhalb derselben Lagerstätte von New Jersey findet sich auf dem Rotzinkerz in grösseren Mengen der Franklinit neben Willemit ($Zn_2 SiO_4$). Beide Erze kommen auch in Deutschland vor, freilich in weit beschränkterem Massstabe; so ist Franklinit bekannt von Nassau und Willemit von Altenberg bei Aachen.

Als sekundäres Produkt ist die Zinkblüte aufzufassen. Sie ist vielfach Begleiter des Galmei und jedenfalls durch Verwitterung aus ihm entstanden. Die chemische Zusammensetzung ist wahrscheinlich in der Formel $ZnCO_3 \cdot 2\,Zn(OH)_2$ wiedergegeben, was einem Zinkgehalt von etwa 60 Prozent entspricht. Ausser in Begleitung von Galmei kommt Zinkblüte auch in solcher von blendenhaltigem Gestein vor.

In neuerer Zeit sind für die Zinkgewinnung, und zwar namentlich für die Zinkgewinnung auf elektrolytischem Wege noch zwei Erze von grosser Bedeutung geworden. Es sind dies einmal zinkhaltige Pyrite und anderseits die sogen. gemischten Erze. In beiden Erzen ist das Zink nur als Nebenbestandteil vertreten.

Zinkische Pyrite. In Deutschland kommen sowohl in Oberschlesien als auch in Westfalen grosse Lager von blendehaltigen Schwefelkiesen vor. Namentlich ist das letztere Vorkommen von mehr als lokaler Bedeutung. Diese Lagerstätten von zinkführendem Pyrit befinden sich zu Meppen bei Altenhunden an der Lenne. Die Ausbeutung des Erzes liegt in den Händen zweier Gesellschaften, der Gewerkschaften Sicilia und Sigena, von denen Sicilia die ältere ist. Die Grube Sigena ist etwa seit dem Jahre 1880 im Betrieb. Ausführliche Analysen dieser Kiese sind unter anderen von Fresenius[1]) gemacht worden und möge hier die Zusammensetzung zweier Durchschnittsproben folgen.

	Südostflügel	Nordwestflügel
Fe	37,49 Prozent,	33,39 Prozent,
Zn	4,23 „	10,80 „
S	44,78 „	42,26 „
SO_3	0,66 „	0,74 „
MgO	0,20 „	0,50 „
CO_2	0.20 „	1,20 „
CaO	0,87 „	0,96 „
As	0,07 „	0,09 „
$SiO_2 + Al_2O_3$	11,08 „	8,21 „
Pb	0,14 „	1,19 „
Cu	Spur	0,03 „
Mn	„	0,13 „
Ni	„	0,01 „
organische Substanz	„	0,32 „
Ag, Au	sehr geringe Spur	sehr geringe Spur
P_2O_5	Spur	Spur
BaO	„	„
O	0,05 Prozent	0,15 Prozent
	99,77 Prozent.	99,98 Prozent.

Die oberschlesischen Schwefelkiese gleichen den westfälischen in der chemischen Zusammensetzung, sind unter Umständen vielleicht sogar noch reicher an Zink. So wird berichtet[2]), dass von der Ida- und Marienhütte bei Saarau Kiese mit einem Maximalgehalt von 14 Prozent Zn verarbeitet wurden.

Ihres beträchtlichen Schwefelgehaltes halber sind diese Pyrite von hervorragender Bedeutung für die Fabrikation von schwefliger

1) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1895, S. 351.
2) Ebenda 1886, S. 75.

Säure, bezw. Schwefelsäure und finden hier auch reichliche Verwendung. Die beim Rösten fallenden Abbrände dagegen sind nicht nur wertlos, sondern bilden oft sogar einen lästigen Ballast für die chemischen Fabriken. Der verhältnismässig hohe Zinkgehalt hindert ihre Verwertung als Eisenerz in den Hochöfen. Sie müssen meistens auf die Halde gestürzt werden und beanspruchen so noch eine Menge oft kostbaren Raumes.

Dass in diesen Abbränden ein wertvolles Material für Zink- und Eisengewinnung gegeben sei, wurde bald erkannt, und auch die verschiedentlichsten Methoden für die Nutzbarmachung der Metalle in Anregung gebracht. Auf diese Vorschläge und die erzielten Erfolge sei später genauer eingegangen.

Gemischte Erze. Unter diesem Namen versteht man ein Vorkommen von Bleiglanz und Zinkblende in innigster Mischung. Besonders bekannt ist ein derartiges Vorkommen von Broken Hill in Australien. Broken Hill liegt im äussersten Westen der Kolonie Neu-Südwales und unweit der Ostgrenze der Kolonie Süd-Australien. Die Broken Hill genannte Erhebung gehört zum Distrikt der Stanley- oder Barrierketten, welche 1844 von dem Kapitän Charles Sturt aus Adelaide entdeckt wurden. Nachdem die Barrierketten jahrelang als Weideplätze gedient hatten, wurde 1867 durch ein falsches Gerücht, es sei Gold in jenen Gegenden gefunden worden, eine grosse Anzahl von goldsuchenden Abenteurern dahin geführt. Gold fanden sie jedoch nicht, und die zu Tage liegenden reichen Silbererze waren ihnen unbekannt. Im Jahre 1883 begann der ausgewanderte Deutsche Karl Rasp zusammen mit einigen anderen den Bau auf Silbererz in Broken Hill. Nach anfänglichen ungünstigen Resultaten stiess man auf reichere Erze, so dass im Jahre 1884 die Produktion an Erz bereits 3000 Tonnen im Werte von 874466 Mk. betrug. Jetzt ist Broken Hill die Stätte des bedeutendsten Silberbergbaues der Welt. Die Ausbeutung der Erze ruht zur Zeit hauptsächlich in Händen von sechs Gesellschaften, von denen die Broken Hill Proprietary Company die älteste und bedeutendste ist. Sie wurde begründet im Jahre 1885, in ihren Besitz ging das von Karl Rasp gemutete Terrain über.

Vor dem Beginn des Tagebaues hatte die Erhebung Broken Hill eine Länge von etwa 2500 m bei einer Höhe von etwa 60 m. Der Abbau findet auf einem Gang von 9 bis 40 m Mächtigkeit statt, die durchschnittliche Mächtigkeit ist 10,5 m. Das Ausgehende desselben (den „eisernen Hut“) bildet ein manganreicher Roteisenstein. Der „eiserne Hut“ reicht 10 bis 17 m herab, die zahlreichen Aushöhlungen desselben sind mit Chloriden, Jodiden, Karbonaten u. s. w. des Bleies

und des Silbers ausgefällt. Dann folgen nach unten als weitere Hauptausfüllungsmassen des Ganges Bleikarbonat und Kaolin mit Silbererzen. Silber ist durchweg als Kerargyrit ($Ag\,Cl$), Embolit ($2\,Ag\,Br + 3\,Ag\,Cl$) und weniger häufig als Jodargyrit ($Ag\,J$) vorhanden. Die Karbonaterze gehen bis 80 und 100 m tief herab. Von da ab brechen die gemischten Erze. Diese bestehen, wie schon erwähnt, in einem Gemenge von hauptsächlich Bleiglanz ($Pb\,S$) und Zinkblende ($Zn\,S$), welches für die Mehrzahl der Erze ein so inniges ist, dass man mit blossem Auge die einzelnen Mineralien nicht unterscheiden kann und sie für eine einheitliche chemische Verbindung halten möchte. Die gemischten Erze zeigen meistens eine dichte körnige, zuweilen auch eine poröse Struktur und sind dann voll kleiner unregelmässiger Hohlräume. Als Begleiter finden sich häufig Eisen-, Kupfer-, Silber- und andere Erze. In welcher Verbindung das Silber vorhanden ist, ist noch nicht festgestellt worden, wahrscheinlich aber tritt es in Verbindung mit Schwefel, Arsen, Antimon auf, dabei scheint es sowohl mit dem Bleiglanz wie mit der Blende gemengt zu sein. In einem und demselben Erz kommen die Hauptmineralien in den verschiedenartigsten Verhältnissen vor und dementsprechend ist auch der Gehalt an verwertbarem Metall ein ausserordentlich wechselnder. L. Babu[1]) gibt die durchschnittliche Zusammensetzung der geschwefelten Erze an, wie folgt:

7 bis	50 Prozent	*Pb*,		
14 „	30 „	*Zn*,		
150 „	1000 g	*Ag*	} pro Tonne.	
	5 „	*Au*		

Andere Autoren[2]) geben Durchschnittsgehalte an von:

15 bis	40 Prozent	*Pb*,
15 „	30 „	*Zn*,
244 „	979 g	*Ag* pro Tonne.

Die bestehende innige Mischung von Bleiglanz und Blende machte die Erze für die Verhüttung nach dem gewöhnlichen Verfahren ungeeignet, es ist unmöglich, durch eine direkte Behandlung die wertvollen Metalle auszuscheiden. Als erschwerendes Moment ist auch noch der Umstand zu betrachten, dass sich der Silbergehalt auf die verschiedenen Mineralien verteilt.

Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass bei einer gewissen Tiefe das Erzvorkommen von Broken Hill durchgängig aus Sulfiden bestehen

1) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1896, S. 284.
2) Ebenda 1892, S. 428.

dürfte, womit an die dortigen Gruben die dringende Notwendigkeit herantritt, ein rentables Verhüttungsverfahren dieser Erze ausfindig zu machen.

Man hat es zunächst mit der nassen Aufbereitung versucht, ohne jedoch eigentliche Erfolge verzeichnen zu können. Die Aufbereitung erfordert ausgedehnte, kostspielige Anlagen und beträchtliche Arbeitslöhne, dabei ist eine einigermassen zufriedenstellende Trennung von Bleiglanz und Zinkblende infolge der innigen Mischung beider nicht zu erzielen. Neben einem an Blei angereicherten Material fällt stets ein grosser Prozentsatz von Mittelgut und Abgängen, die, obwohl noch verhältnismässig reich an Zink und Silber, vorläufig nicht verwertbar sind. Ein sehr fühlbarer Widerstand ist dabei die verhältnismässig grosse Wasserarmut des Landes.

So berichtet Howell[1]) über einen Aufbereitungsversuch von 300 Tonnen der verschiedenen Erze. Man erhielt nur 24 bis 31 Prozent angereichertes Erz mit über

60 Prozent *Pb*,
0,10 bis 0,15 Prozent *Ag*,
7 „ 9 Prozent *Zn*.

Die Abgänge waren reich an Zink und Kieselsäure mit 0,03 bis 0,05 Prozent *Ag*[2]). Das Silber liess sich aus den Abgängen nur unvollständig gewinnen, dieselben wurden vorläufig auf die Halde gelaufen.

Soviel dem Verfasser bekannt ist, haben bis jetzt immer nur die stark an Blei angereicherten Produkte Verwertung gefunden, nicht so die bleiärmeren und zinkreicheren Materialien. Man scheint dafür eben noch kein geeignetes Verhüttungsverfahren zu kennen, und begnügt sich vorläufig damit, sie besonders zu stürzen und einer späteren Zugutemachung vorzubehalten.

Über die Grösse und Gesamtausdehnung der ganzen Lagerstätte ist man wohl noch nicht recht klar, jedenfalls birgt die Lagerstätte ungeheure Mineralschätze. So förderte allein die Proprietary Company[3]) in der Zeit vom Anfang Juni 1885 bis Ende Mai 1897, also in zwölf Jahren, allerdings mit Einschluss der oxydischen Erze, rund 3300000 Tonnen (à 1016 kg), und betrug in der angegebenen Zeit die Produktion an:

---

1) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1894, S. 93.

2) Über andere Aufbereitungsversuche vergl. „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1899, S. 301 und „Eng. and Mining Journal" 65 (1898), S. 639.

3) Eisfelder, „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1899, S. 301.

Blei	325188 Tonnen,
Kupfer	3391 „
Hartblei	2628 „
Feinsilber	2722338 kg,
Gold	777 „

Nach sachverständiger Schätzung lassen sich bequem 600000 bis 800000 Tonnen Schwefelerz jährlich gewinnen. Bietet uns nun Broken Hill in Australien das gewaltigste, schier unerschöpfliche Vorkommen der gemischten Bleizinkerze, so ist deren Vorkommen doch nicht auf diesen Ort allein beschränkt. So finden sich silberhaltige Bleizinkerze in Colorado und dergleichen silberfreie in Missouri in Nordamerika in nicht unbeträchtlichen Mengen. Ferner sind Fundstätten bekannt in Schweden und Norwegen. Kosmann[1]) untersuchte im Jahre 1890 norwegische Blendebleierze und fand beispielsweise folgende Zusammensetzung:

	I	II
Zn	43,66	44,83
Pb	19,15	6,00
Cu	—	0,21
Ag	Spur	0,135
Fe	7,02	nicht bestimmt
S	24,45	„ „
Rückstand	2,03	„ „
Differenz { CaO, MgO, CO_2		
	100,00	

Der Gang, dem diese Erze entstammten, hatte eine Mächtigkeit von 5 m.

Asbeck[2]) behandelte neben australischen Erzen auch schwedische. Die Zusammensetzung der letzteren war nach seinen Untersuchungen:

Pb 18,5 Prozent,
Zn 27,7 „
Ag 70 g pro Tonne.

Aus obigen Auseinandersetzungen geht hervor, dass diese Bleizinkerze sich in ausserordentlich reichlichen Mengen in der Natur aufgestapelt finden und dass sie zu einem sehr wichtigen Zinkerz werden können, sobald die Verhüttungsfrage gelöst ist. Auf die Versuche,

1) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1892, S. 439.
2) „Gnom", 17. November 1898.

die in dieser Beziehung auf elektrolytischem Wege gemacht worden sind, werden wir später eingehen.

Neben den Zinkerzen kommen für die Erzeugung dieses Metalls selbstverständlich noch in Frage die zinkhaltigen Hüttenprodukte, wie sie teils auf den Zinkhütten selbst entstehen, teils im Betriebe anderer Metallhütten resultieren. Für die elektrolytische Zinkgewinnung ist hier von Interesse der Zinkschaum, eine Zink-Blei-Silberlegierung, welche im Blei-Silberhüttenbetrieb bei der Zinkentsilberung erhalten wird.

Die Gewinnung des Zinks auf metallurgischem Wege.

Während man anscheinend im Orient schon in früheren Zeiten damit vertraut war, das Zink metallisch aus seinen Erzen abzuscheiden und zu gewinnen, war seine Darstellung in Europa bis zur Mitte des achtzehnten Jahrhunderts unbekannt. Wohl kannte man das Zinkerz Galmei, aber man verschmolz es mit Kupfererzen auf Messing, ohne zu wissen, dass dies eine Legierung von Zink und Kupfer sei. Das Zink bezog man bis dahin aus dem Orient. Paracelsus hat wahrscheinlich als erster erkannt, dass in diesem Material ein besonderes Metall, ein eigenes Element zu suchen sei. Er führte den Namen Zink ein.

Die Erfindung, Zink aus seinen Erzen herzustellen, soll dem oberschlesischen Hüttenmann Ruberg zu verdanken sein. Ruberg verschmolz zinkische Ofenbrüche mit Galmei und erhielt auf diese Weise metallisches Zink.

Wenn wir uns in folgendem etwas mit der Herstellung des Zinks auf hüttenmännischem Wege beschäftigen, so werden wir auf diese Materie nur in soweit eingehen, als es nötig ist, um uns über die Vorteile und Nachteile dieses Verfahrens gegenüber dem elektrolytischen Weg ein vergleichendes Urteil bilden zu können.

Zink lässt sich bekanntlich bei hoher Temperatur und unter Luftabschluss durch Kohlenstoff reduzieren. Darauf beruht der jetzt allgemein angewandte metallurgische Prozess, und zwar muss das Zink in Form von Zinkoxyd oder als kieselsaures Zink vorhanden sein. Für die hüttenmännische Gewinnung kommen heutzutage hauptsächlich nur Zinkblende neben Galmei und Kieselzinkerz in Betracht. Blende und Galmei bedürfen einer Verarbeitung für den Reduktionsprozess, Zinksilikat nur dann, wenn es wasserhaltig ist. Da aber die Silikate des Zinks fast stets gemeinschaftlich mit den Karbonaten vorkommen, so unterliegen sie derselben Vorbereitung wie diese.

Das Calcinieren. Die Überführung des kohlensauren Zinks in Zinkoxyd besteht in einem Brennen oder Calcinieren des Materials. Kohlensäure und etwa gleichzeitig anwesendes Wasser werden bei höherer Temperatur entfernt. Der Prozess wird in Schachtöfen, Schachtflammöfen oder Herdflammöfen ausgeführt. In grossen Schachtöfen können täglich (in 24 Stunden) 25 bis 30 Tonnen Erz durchgesetzt werden bei einem Brennmaterialverbrauch von 3 bis 6 Prozent vom Gewicht des ungebrannten Galmeis. Das Gut wird bei diesem Verfahren durch die Asche des Brennstoffes verunreinigt, auch sind bei zu hoher Temperatur Zinkverluste zu befürchten.

Beide Übelstände werden vermieden bei der Verwendung von Schachtflammöfen, doch erfordern diese einen etwas grösseren Aufwand an Brennmaterial (etwa 6 bis 9 Prozent vom Gewicht des rohen Galmei) und das Durchsetzquantum beträgt höchstens 14 Tonnen in 24 Stunden.

Sowohl im Schachtofen wie im Schachtflammofen wird der Galmei in Stückform gebrannt, bedarf also für den Reduktionsprozess noch einer nachträglichen Zerkleinerung.

Galmei, der bereits in zerkleinertem Zustande vorliegt, wird in Herdöfen calciniert. Unter den verschiedentlichen Konstruktionen findet hier die meiste Anwendung der Fortschaufelungsofen. Das Durchsetzungsquantum schwankt je nach den Verhältnissen (Art des Erzes und Brennstoffes, Grösse des Ofens u. s. w.) zwischen 3 bis 10 Tonnen in 24 Stunden, der Verbrauch an Brennstoff zwischen 10 bis 15 Prozent vom Gewicht des Erzes.

Das Rösten. Ist das Brennen des Galmeis eine verhältnismässig einfache Sache, so erfordert das Rösten der Zinkblende mehr Sorgfalt und Aufmerksamkeit. Zumal wenn die Blende, wie es ja meistens der Fall sein wird, mit den Schwefel-, resp. Arsen- und Antimon-Verbindungen anderer Metalle, wie des Eisens, Kupfers, Bleies u. s. w. verunreinigt ist, gestaltet sich der Röstprozess zu einem gar nicht leichten Problem. Die genannten Verunreinigungen geben durch Sintern und Einhüllen kleiner Blendeteilchen einerseits Veranlassung, dass Schwefelzink teilweise unzersetzt bleibt, anderseits verursachen sie, dass schon gebildetes Zinkoxyd in schwefelsaures Zink umgesetzt wird, welches sich dann nur bei sehr hoher Temperatur wieder in Zinkoxyd und Schwefelsäure-Anhydrid zerlegen lässt.

Bei aller Sorgfalt bleiben so gewöhnlich 1 bis 2 Prozent Schwefel im Röstgut zurück, wodurch ausser anderen Übelständen ein Zinkverlust bei der späteren Reduktion bedingt wird. Treibt man die Rösttemperatur sehr hoch, um eine quantitative Zersetzung der

Schwefelverbindungen und eine völlige Abröstung zu erzielen, so kann dies durch eine teilweise Reduktion des Zinkoxyds zu metallischem Zink und Verflüchtigung dieser Metalldämpfe wieder zu Verlusten Veranlassung geben.

Das Rösten der Blende wird meistens bewerkstelligt in Flammöfen oder in Gefässöfen. Im ersteren Falle ist von einer Nutzbarmachung des Schwefels abzusehen, im letzteren kann er in Schwefelsäure übergeführt werden.

Mitunter wird schwefelreiche Blende einer Art Vorröstung im Schachtofen unterzogen, und zwar Stückblende in Kilns oder Kiesbrennern, zerkleinerte in Gerstenhöferschen Öfen. Man erreicht hier eine Entschweflung bis auf 8 Prozent Schwefel und darunter. Das Material wird dann im Flammofen nachgeröstet. In diesem Falle ist eine teilweise Nutzbarmachung des Schwefels ermöglicht.

Das Durchsetzquantum der Flammöfen beträgt 2,5 bis 6 Tonnen Erz in 24 Stunden bei einem Verbrauch von 25 bis 40 Prozent an Brennstoff vom Gewicht der rohen Blende. Man hat einherdige Flammöfen und mehrherdige im Gebrauch, die sich in ihrem Nutzeffekt eigentlich wesentlich nicht unterscheiden. In Gegenden mit hohen Arbeitslöhnen hat man, um hierin zu sparen, Öfen mit Maschinenbetrieb, mit beweglichen Arbeitskammern u. s. w. eingeführt. Der Erfolg war nicht immer der erhoffte.

Der Anwendung von Flammöfen steht wenigstens in kultivierten Ländern vor allem der Umstand hindernd entgegen, dass die Röstgase, weil verdünnt und durch die Verbrennungsgase verunreinigt, zur Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kammerprozess untauglich sind. Die in den Gasen enthaltene schweflige Säure muss unschädlich gemacht werden. Für diese Unschädlichmachung sind die verschiedendlichsten Verfahren vorgeschlagen und ausprobiert worden. Abgesehen vom Verlust des Schwefels kranken sie durchgängig daran, dass sie mehr oder minder kostspielig sind.

Ganz allgemein verwendet man daher heutzutage Gefäss- oder Muffelöfen zur Abröstung von Blende. Die Öfen bestehen gewöhnlich aus mehreren Etagen übereinander und sind so eingerichtet, dass das Erz von oben nach unten wandert. Die unteren Muffeln werden durch eine besondere Feuerung geheizt, während in den oberen der Schwefel der Blende selbst als Brennmaterial nutzbar gemacht wird. Man erzielt Röstgase mit 6 bis 8 Volumenprozent schwefliger Säure, die gut verwendbar sind. Die Blende wird dabei entschwefelt bis auf etwa 1 Prozent Schwefel. Wenn in der Literatur angegeben

ist, dass bei einzelnen Konstruktionen bis auf 0,1 Prozent Schwefel abgeröstet wurde, so handelt es sich wohl um Ausnahmen.

Der Verbrauch an Kohlen wird mit 20 bis 25 Prozent vom Gewicht der rohen Blende beziffert, das tägliche Durchsetzquantum mit 3 bis 5 Tonnen Erz pro Ofen. In den Vereinigten Staaten[1]) sollen Öfen mit mechanischen Rührvorrichtungen stehen, welche gegen 12 Tonnen in 24 Stunden totrösten. Es ist noch anzuführen, dass die Blende vor der Röstung auf 1 bis 2 mm Korngrösse zerkleinert werden muss.

Reduktion des Zinks. Das so vorbereitete Erz, in welchem nun der Hauptsache nach das Zink als Oxyd oder Silikat vorhanden sein soll, wird der Reduktion zu Metall unterworfen. Ist noch Schwefel vorhanden, sei es in Form von sulfidischem Schwefel oder als Sulfid, so führt dies einerseits zu Zinkverlusten, und anderseits wird dadurch eine zeitigere Zerstörung der Reduktionsgefässe begünstigt. Als Reduktionsmittel dient Kohle in rohem oder entgastem Zustande. Letzteres ist vorzuziehen, verwendet man rohe Kohle, so muss diese möglichst gasfrei sein. Vielfach beliebt als Reduktionskohle ist in manchen Gegenden der sogen. Cinder.

Da das Zink erst bei Weissglut oberhalb seiner Siedetemperatur reduziert werden kann, so muss dieser Prozess in Apparaten vorgenommen werden, die gegen Luftzutritt abgeschlossen werden können. Aus diesen Apparaten wird es dann in Vorlagen überdestilliert. Der Reduktionsprozess wird heute entweder in Röhren von kreisförmigem oder elliptischem Querschnitt oder in Muffeln ausgeführt. Die Muffeln haben die Form prismatischer Kästen, die oben überwölbt sind. Die Röhren sowohl wie die Muffeln sind nur an einem Ende offen. Je nach der Form und Grösse der Reduktionsgefässe spricht man von einem belgischen, belgisch-schlesischen, schlesischen u. s. w. Prozess, ohne dass der chemische Vorgang bei diesen Prozessen ein wesentlich verschiedener wäre. Die verschiedenartige Form der Reduktionsgefässe wurde lediglich dadurch bedingt, dass man in den verschiedenen Industriebezirken auf ein verschiedenartiges Heizmaterial (z. B. langflammige und kurzflammige Kohlen) angewiesen war und die Wärmeabgabe dieses Heizmaterials zu einer möglichst günstigen zu gestalten suchte. Seit Einführung der Gasfeuerung übt die Wahl der Art der Reduktionsgefässe wohl kaum noch einen Einfluss. Eine gewisse Rolle in dieser Beziehung spielt allerdings die Art des Erzes. Schwer reduzierbare Erze wird man lieber in

---

1) „The Mineral Industry" 1894, S. 215.

kleinen, leicht reduzierbare lieber in grösseren Gefässen verarbeiten, aus dem einfachen Grunde, weil die kleineren Gefässe leichter und schneller auf eine höhere Temperatur gebracht werden können. Ebenso wird man es vorziehen, feinkörniges, reiches Erz in kleineren Gefässen, grobkörniges, armes Erz in grösseren Gefässen zu verhüten.

Bei der Herstellung der Reduktionsgefässe ist besondere Sorgfalt und Aufmerksamkeit zu beobachten, sowohl in Bezug auf die Wahl des Materials als auch in Bezug auf die Anfertigung selbst. Das Material, aus denen die Gefässe angefertigt werden, ist ein Gemenge von bestem, feuerfestem Ton und Schamotte, unter Umständen wird etwas Quarz zugesetzt. Die einzelnen Werke haben für die Zusammensetzung der Mischung meistens ihre eigenen Rezepte.

Die Reduktionsgefässe sollen widerstandsfähig sein gegen die Angriffe etwa gebildeter Schlacke, gegen plötzliche, oft erhebliche Temperaturschwankungen, möglichst gasdicht, damit nicht Zinkdämpfe aus dem Innern des Gefässes in den Ofen treten können und anderseits keine Verbrennungsgase aus dem Ofen in das Innere des Gefässes. Beides führt zu Verlusten an Zink.

Die Reduktionsgefässe werden in Schachtflammöfen eingesetzt, um in denselben von aussen auf die zur Reduktion notwendige Temperatur erhitzt zu werden. Man unterscheidet einräumige und mehrräumige Öfen, Öfen mit Rostfeuerung, mit Gasfeuerung, mit Gasfeuerung und Rostfeuerung u. s. w. Ein prinzipieller Unterschied in Bezug auf den chemischen Vorgang des Reduktionsprozesses wird durch die Anwendung des einen oder des andern Ofens nicht bedingt, nur stellen sich natürlich die Anlage- und Betriebskosten, Zinkausbeute u. s. w. bei den verschiedenen Konstruktionen verschieden.

Die Gefässe stehen je nach Grösse und Form in einer Reihe oder in mehreren Reihen übereinander im Ofen. Die kleineren Gefässe, wie z. B. die belgischen Röhren, ruhen mit dem geschlossenen Ende auf Vorsprüngen oder Konsolen der Hinterwand, resp. Mittelwand des Ofens, während das offene Ende auf Platten von Ton oder Eisen in der Vorderwand des Ofens aufliegt. Sie sind also in der Mitte nicht gestützt. In ähnlicher Weise sind auch die kleinen Muffeln im Ofen eingesetzt. Die grossen oberschlesischen Muffeln ruhen gewöhnlich mit ihrer ganzen Bodenfläche auf einer feuerfesten Unterlage. An Stelle der Mittelwand hat man wohl auch Bänke von sehr feuerfestem Material angebracht. Die Gefässe sind grundsätzlich so angeordnet, dass sie nach vorn eine gewisse Neigung haben, und dass ihr vorderes Ende dem Arbeiter ziemlich bequem zugänglich

ist. Das vordere offene Ende ist während des Betriebes durch eine Vorlage dicht verschlossen, welche das kondensierte Zink aufnehmen soll. An die Vorlage wiederum ist während der Destillation noch eine Art Vorstecktüte angeschlossen.

Die Anzahl der in einem Ofen untergebrachten Retorten ist je nach ihrer eigenen Grösse und der Grösse des Ofens eine sehr verschiedene, sie schwankt zwischen 32 und darunter bei Anwendung grosser oberschlesischer Muffeln bis über 400 bei Anwendung kleiner belgischer Röhren.

Der Fassungsraum der grossen oberschlesischen Muffeln ist im Durchschnitt 150 kg (100 kg Erz, 50 kg Cinder), derjenige der kleineren rheinischen Muffeln 40 bis 50 kg, die belgischen Röhren fassen noch etwas weniger.

Der Betrieb beim Destillieren gestaltet sich nun in der Weise, dass nach Entfernung der Rückstände von der alten Beschickung die neue, bereits vorbereitete Beschickung von den Arbeitern mittels geeignet geformter Schaufeln in die Retorten eingetragen wird. Diese Arbeit (Reinigen und Neubeschicken) nimmt 5 bis 9 Stunden in Anspruch. Hierauf werden die Vorlagen angesetzt und gegen die Reduktionsgefässe mit Ton verkittet. Nach Beginn der Destillation werden auch die Vorstecktüten, oder wie man sie sonst bezeichnen mag, angeschlossen. Dieselben haben den Zweck, etwaige Metalldämpfe noch aufzunehmen und besseren Abzug der Reduktionsgase zu erzielen.

Die Dauer der Destillation inklusive Beschickung und Entleerung beträgt 12 bis 24 Stunden. Der Verbrauch an Kohlen (Reduktions- und Heizkohlen) richtet sich sehr nach der Konstruktion des Ofens, nach der Art des Erzes u. s. w. In Oberschlesien verarbeitet man Erze mit einem durchschnittlichen Gehalt von 20 Prozent Zink, unter Umständen soll sogar ein Galmei mit 12 Prozent Zink noch nutzbringend zu verhütten sein, in Belgien und Rheinland geht der Durchschnittsgehalt der Zinkerze selten unter 35 bis 40 Prozent Zink.

Beim belgischen Verfahren beziffert man den Kohlenverbrauch bei Verhüttung von Erzen mit 50 Prozent Zink und Benutzung bestkonstruierter Öfen mit 3,5 bis 4 Tonnen auf 1 Tonne ausgebrachtes Zink, in Oberschlesien dagegen bei der Verarbeitung eines Erzes von nur 20 Prozent Zink mit 10 Tonnen pro Tonne ausgebrachtes Zink. In früheren Jahren war der Verbrauch an Brennmaterial noch bedeutender, man hat in dieser Beziehung in letzter Zeit wesentliche Fortschritte gemacht.

Dasselbe gilt von der Nutzbarmachung des im Erz vorhandenen Metalls, von dem Ausbringen an Zink. Rechnete man früher mit Zinkverlusten von 20 bis 25 Prozent, so haben sich dieselben jetzt auf 10 bis 15 Prozent ermässigt.

Die Zinkverluste setzen sich hauptsächlich zusammen aus dem in den Rückständen in der Retorte zurückgebliebenen Zink (meist als Schwefelzink bei schlechter Abröstung), aus den während der Destillation durch die Gefässwandung in den Ofenraum entweichenden Zinkdämpfen und aus den ebenfalls während der Destillation, zumal bei zu heissem Gang aus den Vorstecktüten in die Umgebung austretenden Metalldämpfen. Ein gewisser Teil von Zink geht ferner verloren in Form von Dämpfen beim Entleeren der Retorten und ein weiterer dadurch, dass Zinkdämpfe in die Wände frisch eingesetzter Gefässe eindringen und von diesen unter Bildung eines Aluminates aufgesogen werden. Während in den drei ersten Beziehungen in jüngster Zeit nicht zu verkennende Verbesserungen eingetreten sind, ist in den beiden letzten für Abhilfe wenig Aussicht.

Was die für die Bedienung des Ofens nötige Zahl von Arbeitern anlangt, so rechnet man durchschnittlich auf 4,5 bis 6,0 Mann für 1000 kg ausgebrachtes Zink in 24 Stunden[1]). Aus der ganzen Art und Weise des Zinkdestillationsbetriebes ist zu schliessen, dass bei kleineren Öfen die Arbeitslöhne sich höher stellen werden, und dass bei grösseren Öfen in dieser Hinsicht eine gewisse Ersparnis eintreten kann.

Die durchschnittliche Haltbarkeit der Reduktionsgefässe soll 40 Tage betragen[2]). Von wesentlichem Einfluss auf die Haltbarkeit der Retorten werden unter anderem sein: die Qualität des zur Herstellung benutzten Materials, die Art und Weise der Herstellung selbst, die Lage der Retorte im Ofen, die Zusammensetzung der Beschickung u. s. w. Auf 1000 kg ausgebrachtes Zink berechnet, wird der Retortenverbrauch angegeben z. B. in Angleur in Belgien (Röhren) mit 1,32 bis 1,66 Stück, auf Hohenlohehütte (grosse schlesische Muffeln) mit 1,6 Stück, auf den Silesiahütten bei Lipine (grosse schlesische Muffeln) mit 2 Stück, auf Münsterbusch bei Stolberg (kleine Muffeln) mit 1,3 bis 1,6 Stück[3]).

Den Verbrauch an feuerfestem Ton zum Herstellen der Reduktionsgefässe, zum Reparieren derselben, zum Lutieren der Vorlagen an

1) Schnabel, „Handbuch der Metallhüttenkunde" II, 1895, S. 124.
2) Ebenda, S. 181.
3) Vergl. hierzu Schnabel, „Metallhüttenkunde" II, S. 136, 175, 181.

die Retorten beziffert man mit 200 kg pro 1000 kg ausgebrachtes Rohzink.

Über die Haltbarkeit der Öfen selbst liegen verschiedene Angaben vor. Von Angleur in Belgien (Vieille Montagne) wird berichtet, dass die Campagne von Doppelöfen mit 100 Röhren an jeder Seite eine Dauer von zwei bis drei Jahren aufweise, dagegen hielt ein Doppelofen der Gesellschaft Nouvelle Montagne zu Prayon mit 92 Röhren nur 150 bis 180 Tage. Bei sorgfältiger Behandlung des Ofens dürfte im Durchschnitt wohl auf eine Haltbarkeit von zwei Jahren zu rechnen sein.

Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege.

Das Prinzip der elektrometallurgischen Metallgewinnung beruht darauf, dass man den Metallgehalt der Erze, Legierungen oder sonstigen Verbindungen auf irgend eine Weise in gelöste, den elektrischen Strom leitende Form überführt und sie aus derselben unter Zuhilfenahme der Elektrizität wieder niederschlägt. Die Idee, den elektrischen Strom zur Herstellung und technischen Gewinnung von Metallen überhaupt heranzuziehen, ist älteren Datums, als man vielleicht für gewöhnlich anzunehmen geneigt ist. Bereits im Jahre 1854 konnte der französische Gelehrte M. M. Becquerel der Akademie der Wissenschaften in Paris Mitteilungen machen über seine Arbeiten, auf elektrochemischem Wege silberhaltige Blei- und Kupfererze nutzbar zu machen[1]). Die diesbezüglichen Versuche hatten den Forscher gegen 20 Jahre beschäftigt und waren von ihm in grosser Anzahl und auch in grösserem Massstabe ausgeführt worden. Becquerel gibt an, mehr als 10000 kg Erz nach seiner Methode verarbeitet zu haben. Die Erze waren hauptsächlich mexikanischen und südamerikanischen Ursprunges, entstammten teilweise aber auch anderen Punkten der Erde, wie dem Erzgebirge, dem Altai und verschiedenen Orten Frankreichs. Das Verfahren Becquerels basierte darauf, dass er die zerkleinerten Erze chlorierend oder sulfatisierend röstete, um die Metalle in eine Form überzuführen, welche in gesättigter Chlornatriumlauge löslich ist. Solche Verbindungen sind z. B. Chlorsilber und Bleisulfat.

Die erhaltenen Laugen wurden dann elektrolysiert. Als Stromquelle diente eine Voltaische Säule. Aus den Berichten Becquerels

---

1) „Comptes rendus" 38, S. 1095. „Dingl. Polyt. Journ." (1854), Bd. 133, S. 213. M. M. et E. Becquerel, „Traité d'Electricité et de Magnetisme". Paris 1855, II, S. 276 bis 446.

geht hervor, dass er bei seinen Versuchen zur elektrolytischen Metallgewinnung prinzipiell auf dem richtigen Wege war. Wenn seine interessanten Versuche keine greifbaren Resultate zeitigten, so lag dies jedenfalls in erster Linie mit daran, dass sich die Kosten für den elektrischen Strom unverhältnismässig hoch stellten.

Von da ab ruhten die Versuche, Metalle auf elektrolytischem Wege in grösserem Massstabe herzustellen, längere Zeit, bis im Jahre 1867 Werner von Siemens durch die Entdeckung des dynamoelektrischen Prinzips die Möglichkeit schuf, durch dynamoelektrische Maschinen den elektrischen Strom verhältnismässig billig, jedenfalls weit billiger als früher, zu erzeugen.

Der erste, der Maschinenströme benutzte, war Elkington[1]. Im Jahre 1865 gab er ein Verfahren bekannt, Kupfer auf elektrolytischem Wege zu raffinieren. Als Anode benutzt er Rohkupfer, welches auf hüttenmännischem Wege in bekannter Weise hergestellt worden war, und zwar mit Vorliebe solches, dessen Silbergehalt so gering ist, dass er auf metallurgischem Wege nur unter grossen Unkosten nutzbar gemacht werden kann, und infolgedessen im Kupfer nicht bezahlt wird, anderseits aber doch so gross ist, dass das Kupfer dadurch in seinen Eigenschaften schädlich beeinflusst werden könnte. Das Rohkupfer wird in Platten gegossen von annähernd 600 mm Länge, 200 mm Breite und 25 mm Dicke. Als Kathoden dienen Platten aus fast reinem Kupfer von derselben Länge und Breite wie die Anoden. Die Elektrolysiergefässe sind Holztröge, der Elektrolyt ist unreine Kupfersulfatlösung.

Der Prozess Elkington kam bald in grösserem Massstabe zu Pambrey bei Swansea zur Ausführung auf einem Werke, welches ursprünglich Elkington, Mason & Co. gehörte. Später ging dasselbe in den Besitz der Elliot Metal Company zu Selly Oak bei Birmingham über. Über die weitere Entwicklung des Verfahrens ist mir nichts bekannt geworden.

1877 erhielt André-Ehrenbreitstein ein deutsches Patent[2] auf sein Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Metallen und Metallverbindungen. André verarbeitete Kupfer-Nickelstein. Derselbe wird in Platten oder auch in Form von Granalien in ein Bad von verdünnter Schwefelsäure eingebracht und als Anode verwendet. Die Kathoden bestehen in Kohlen oder Kupfer. Bei dem

1) Engl. Patent 2838 vom 3. November 1865 und 3120 vom 27. Oktober 1869, Amerik. Patent 100131 vom 22. Februar 1870. „Dingl. polyt. Journal" 1871, Bd. 201, S. 560. Borchers, „Elektrometallurgie" 1896, S. 168.

2) D. R.-P. Nr. 6048 vom 1. November 1877.

Prozess sollen die Metalle des Steines in Lösung gehen, und während Nickel in Lösung bleibt, soll sich Kupfer metallisch an der Kathode niederschlagen. Der Elektrolyt wird so allmählich mit Nickelsalz angereichert. Nach erfolgter Entfernung der geringen Mengen von Kupfer und Eisen wird die Nickelsulfatlösung elektrolysiert unter Benutzung löslicher Anoden aus Eisen oder Zink. Um ein Vermischen der Anodenflüssigkeit mit der Kathodenlauge zu verhindern, ist zwischen der positiven und negativen Elektrode eine Doppelmembrane eingebracht. Die Verwendung der löslichen Anoden hat einerseits den Zweck, die Polarisation zu vermeiden, anderseits den der Gewinnung von Nebenprodukten.

Die Jahre 1880[1]) und 1881[2]) brachten die ersten deutschen Zinkpatente. Wahrscheinlich fast zu gleicher Zeit hatten C. Luckow-Deutz und L. Létrange-Paris die Versuche aufgenommen, Zink fabrikmässig auf elektrolytischem Wege herzustellen.

Auf Luckow und Létrange folgen Lambotte-Drucet, Blas-Miest, wahrscheinlich schon 1882, und im Jahre 1886 Siemens & Halske mit dem D. R.-P. Nr. 42243, welches sich mit der Gewinnung von Kupfer und Zink beschäftigt. Von da ab sind in der Literatur zahlreiche patentierte Verfahren, namentlich deutschen, englischen, französischen und amerikanischen Ursprungs zu vermerken. Leider kann man sich nicht verhehlen, dass dem Überfluss in quantitativer Beziehung ein fühlbarer Mangel in qualitativem Sinne gegenübersteht. Eine grosse Anzahl der vorgeschlagenen Verfahren verträgt kaum eine oberflächliche Prüfung, um sich aus diesem oder jenem Grunde als wertlos zu erweisen.

Verfasser hat sich bemüht, die gemachten Vorschläge zusammenzutragen, wobei ihm allerdings nur die deutsche und die englische Patentliteratur vollständig zur Verfügung stand. Da aber die Erfinder auch anderer Nationen fast allgemein ihre Verfahren durch deutsches und englisches Patent zu schützen pflegen, so dürfte die Zusammenstellung doch vielleicht einigen Anspruch auf Vollständigkeit machen können. Wenn Verfasser auch diejenigen Verfahren mit in Rücksicht zog, denen er einen technischen Wert nicht zusprechen zu können glaubte, so geschah dies einerseits der Vollständigkeit halber, anderseits aber auch deshalb, weil nach seiner Ansicht die Kenntnisnahme selbst verfehlter Verfahren nicht ohne theoretisches Interesse und praktischen Wert ist.

---

1) Luckow, D. R.-P. Nr. 14256 vom 20. April 1880.
2) Létrange, D. R.-P. Nr. 21775 vom 8. Juli 1881.

Die Zinkelektrolyse hat mehr als manche andere Verfahren zur elektrolytischen Metallgewinnung von Anfang an mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen gehabt und noch jetzt zu kämpfen. Die Hauptschwierigkeiten, welche sich ihrer Ausführung entgegenstellen, dürften vielleicht in folgenden Umständen zu suchen sein: Einmal ist es nicht leicht, zur Beschaffung der nötigen Apparatur Material zu finden, welches die gewünschte Widerstandsfähigkeit gegen die korrosiven Eigenschaften des Elektrolyten besitzt, zweitens sind die durch die hohe Zersetzungsspannung der Zinksalze bedingten Kosten für Kraft sehr bedeutende, und drittens wollte oder will es nur schwer gelingen, das Zink als festes und dichtes Metall niederzuschlagen.

Wenn wir nun zu den einzelnen Verfahren selbst übergehen und dieselben in bestimmte Kategorieen trennen wollen, so könnten wir dieselben in Rücksicht auf die Art des verwendeten Elektrolyten teilen:

A) in solche, welche die Zinksalze in wässeriger Lösung zersetzen, und

B) in solche, welche die Elektrolyse der geschmolzenen Salze bezwecken.

A) Elektrolyse der wässerigen Lösungen.

Die Prozesse dieser Gruppe lassen sich in Bezug auf die Verwertung der anodischen Arbeit sondern:

1. in solche, welche die anodische Arbeit nutzbar machen, und
2. in solche, welche dies nicht tun.

Die Verfahren der Kategorie 1 teilen sich ihrerseits wiederum

a) in Raffinationsprozesse und

b) in eigentliche elektrolytische Prozesse.

Wenn in vorstehender Weise eine theoretische Einteilung der einzelnen Verfahren getroffen ist, so möchte ich mich an diese Disposition doch nur für insoweit gebunden fühlen, als sie meines Dafürhaltens in praktischer Beziehung nicht hindernd ist. So z. B. sollen ohne Rücksicht auf obige Einteilung besprochen werden die Patente, welche sich die Nutzbarmachung der sogen. gemischten Erze zur Aufgabe stellen, ferner diejenigen, welche die Bildung des Zinkschwammes zu verhüten suchen. Es erscheint mir übersichtlicher, diese Verfahren, welche entweder ein gemeinsames Rohmaterial verarbeiten oder einen ganz bestimmten, besonderen Zweck im Auge haben, gesondert für sich zu behandeln.

1. Verfahren, welche die anodische Arbeit nutzbar machen.

a) Verfahren zur Gewinnung von Elektrolytzink durch Raffination.

Es ist bekannt, dass die Raffination des Rohkupfers auf elektrolytischem Wege seit vielen Jahren in der Praxis eingeführt ist und in vielfacher Beziehung mit Erfolg gekrönt war, so dass sie auf vielen Kupferhütten die metallurgische Raffination ganz oder doch teilweise verdrängen konnte. Durch diese Erfolge verleitet, hat man es nun auch versucht, die elektrolytische Raffination im Zinkhüttenprozess zu verwerten.

Die ersten Raffinationsversuche scheint Herrmann[1]) gemacht zu haben.

Handelszink oder Altzink wird in passende Form gegossen und als lösliche Anode verwendet. Als Kathoden dienen Bleche von chemisch reinem Zink, als Elektrolyt ein Doppelsalz des Zinks mit einem Alkali oder Erdalkali oder auch Aluminium. Um solche Doppelsalze zu erhalten, setzt man beispielsweise zu schwefelsaurem Zink eine gewisse Menge des schwefelsauren Salzes von Kalium, Natrium, Ammonium, Strontium, Magnesium, Aluminium. Die Verwendung solcher Doppelsalze hat den Zweck, an der Kathode einen Niederschlag von chemisch reinem Zink zu erzielen. Die fremden Bestandteile, welche im Anodenmaterial vorhanden sind, sollen dabei entweder in unlösliche Form übergeführt und ausgefällt werden, oder, wenn sie gelöst bleiben, durch den stets vorhandenen Überschuss von Zink an der kompakten Ablagerung an der Kathode gehindert werden.

Watt[2]) hat ebenfalls verschiedene Versuche über elektrolytische Zinkraffination angestellt. Als Anodenmaterial verwendet er unreines Zink, besonders auch Schlacke vom Galvanisieren, den sogen. Spelter oder Dross, welcher in Platten von passender Grösse gegossen wird. Als Kathoden dienen Zinkplatten. Watt machte die Erfahrung[3]), dass sich das Zink aus schwefelsaurer Lösung nicht gut abscheidet, namentlich stört die regulinische Baumbildung. Im englischen Patent 6294 (1887) macht er deshalb den Vorschlag, einen Elektro-

---

1) D. R.-P. Nr. 24682 vom 24. April 1883. D. R.-P. Nr. 26091 vom 26. Juni 1883; Zusatz zu Nr. 24682. D. R.-P. Nr. 33107 vom 14. September 1884; Zusatz zu Nr. 24682.

2) Engl. Patent 6294 von 1887. Engl. Patent 3369 von 1888.

3) „El. Eng.“, London, Bd. 8, S. 427, 474.

lyten mit einer organischen Säure zu verwenden, am besten Essigsäure, ohne sich indes darauf beschränken zu wollen. Beim Einschalten des Stromes soll sich dann die Anode schnell lösen, während sich Zink von grosser Reinheit an der Kathode niederschlägt. Die Verunreinigungen des Anodenmateriales fallen allmählich auf den Boden des elektrolytischen Bades und können später in beliebiger Weise verwertet werden. Wie aus dem englischen Patent 3369 (1888) hervorgeht, scheint Watt zeitweise mit einem Elektrolyten gearbeitet zu haben, der nur aus essigsaurem Zink bestand. Es zeigte sich indes bald, dass unter diesen Umständen auch das Blei des Anodenmateriales mit in Lösung ging und natürlich auch an der Kathode mit abgeschieden wurde. Watt kehrte daher zur Anwendung des schwefelsauren Zinks als Elektrolyten zurück und setzte demselben nur eine gewisse Menge (10 Prozent) Acetat zu, welche Massregel sich gut bewährt haben soll. Das Blei fällt jetzt als unlösliches Sulfat aus, etwaiges in der Anode vorhandenes Eisen wird oxydiert zu Eisenoxyd und fällt ebenfalls aus, Zink setzt sich an der Kathode ab. Die Baum- und Astbildung an den Rändern wird wesentlich beschränkt. Während des Prozesses tritt wohl Bildung von Sauerstoff, aber nicht solche von Wasserstoff auf, das Bad arbeitet mit 0,5 Volt Spannung. Über die Stromdichten sind keine Angaben gemacht. Die Kosten der Raffination von Rohzink veranschlagt Watt mit 60 Mk. (3 Pfd. St.) pro Tonne. Die Gülcher-Company in London soll das Verfahren Watts geprüft und für sehr gut befunden haben.

Über eine technische Verwertung des Verfahrens ist mir nichts bekannt geworden, wahrscheinlich ist es bei kleinen Versuchen verblieben.

Pfleger[1]) raffiniert unter Benutzung eines alkalischen Elektrolyten. Um die Zinklaugen von fremden Beimengungen zu reinigen, setzt er denselben basisches Zinkchlorid oder basisches Zinksulfat zu, wie z. B. $ZnCl_2 \cdot 3\,ZnO$ oder $ZnSO_4 \cdot 4\,ZnO$. Diese Salze fällen besser als Zinkstaub und andere Mittel die anwesenden fremden Metalle als basische Salze, Oxyde oder Hydrate. Ausserdem verhindern sie die Lösung anderer in zinkischen Anoden befindlicher Metalle und die Bildung schwammigen Zinkes an der Kathode. Sobald sich durch die fremden Metalle die Basizität des Elektrolyten vermindert hat, muss für Ersatz von Zinkoxyd gesorgt werden. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit setze man dem Elektrolyten gut leitende

1) Amerik. Patent 495937 vom 18. April 1893.

Salze, wie Chlornatrium, Chlormagnesium, schwefelsaures Kalium u. s. w., zu.

Wenn wir auch vorläufig von allen anderen störenden Erscheinungen absehen, die sich bei den Verfahren von Herrmann, Watt und Pfleger sicherlich geltend gemacht haben werden, und wenn wir auch voraussetzen, dass sich auf diese Weise an der Kathode ein verhältnismässig reines und dichtes Zink niederschlagen lässt, so stellt sich der Raffinationsprozess immerhin zu teuer.

Nach Ansicht des Verfassers ist es schon aus wirtschaftlichen Gründen prinzipiell unrichtig, das im Kupferhüttenbetrieb wohl angebrachte elektrolytische Raffinationsverfahren in den Zinkhüttenbetrieb zu übernehmen. Die Verhältnisse liegen eben bei den beiden Metallen ganz verschieden. Bei der Raffination des Rohkupfers will man einerseits ein fast chemisch reines Kupfermetall erzielen, anderseits aber auch die nie fehlenden Beimengungen von Edelmetallen gewinnen, die sich auf hüttenmännischem Wege mitunter nur unter erheblichen Schwierigkeiten abscheiden lassen. Das reine Elektrolytkupfer hat gegenüber einem etwas unreineren Metall einen bedeutend höheren Verkaufswert, weil es sich vor ihm in vielfacher Beziehung auszeichnet. Ich erinnere nur daran, dass schon ein Zehntel Prozent fremder Beimengungen die Leitfähigkeit des Kupfers für Elektrizität in erheblicher Weise beeinflusst. Ist so das raffinierte Kupfer weit wertvoller, so hat man auch noch den Nebengewinn des im Anodenschlamm enthaltenen Edelmetalles, welches in den meisten Fällen die sämtlichen Raffinationskosten zu decken vermag. Anders verhält es sich beim Zink. Von einem gewinnbaren Gehalt an Edelmetall im gewöhnlichen Rohzink kann wohl überhaupt nicht die Rede sein, es bleibt also nur übrig, dass man durch die Raffination ein reines Zinkmetall herstellen will. Zugestanden, es würde dieses Ziel wirklich erreicht, was aber durchaus noch nicht als sicher gilt, so ist zur Zeit in der Technik für chemisch reines Zink kein so grosser Bedarf vorhanden, dass man hoffen dürfte, bei Herstellung grosser Mengen einen wesentlich höheren Verkaufspreis dafür zu erzielen. Meines Wissens wird ein reines Zink nur in chemischen Laboratorien und in Fabriken verlangt, welche bleifreies Messing herstellen, wie es zur Fabrikation von Patronenhülsen gebraucht wird.

Mylius und Fromm[1]), die sich mit dieser Frage eingehend beschäftigt haben, kommen zu der Schlussfolgerung: Die Zinkraffination ist mühevoll und für den technischen Betrieb nicht zu

---

1) „Zeitschr. f. anorg. Chemie" 1895, Bd. 5, S. 144.

empfehlen. Die Raffination ist in der Ausführung schwierig und das raffinierte Produkt trotzdem nicht ganz rein. Unreines Zink ist kein homogenes Material, sondern es besteht aus reinen Kristallen, die durch eine unreine Legierung verkittet sind. Diese Verunreinigungen fallen ab oder werden gelöst und können im letzteren Falle teilweise wieder mit niedergeschlagen werden.

Ich glaube, so klargelegt zu haben, dass eine elektrolytische Raffination von Zinkabfällen, Altzink oder auch Handelszink nicht lohnend ist, anders verhält es sich vielleicht, wenn man als Anode ein Material verwenden kann, welches reich an wertvollen Metallen, wie Silber, Gold u. s. w., ist. Diese Voraussetzung trifft zu bei einer Verarbeitung des sogen. Zinkschaumes, welcher im Bleisilber-Hüttenprozess gelegentlich der Zinkentsilberung fällt. Diesbezügliche Versuche hat namentlich die königliche Friedrichshütte zu Tarnowitz in Ober-Schlesien angestellt. Aus den Angaben[1]) von Roesing, welcher das Verfahren ausarbeitete und die Versuche leitete, ist folgendes zu entnehmen:

Der Reichschaum dient als Anode. Der Zinkgehalt desselben schwankt zwischen 10 bis 50 Prozent, durchschnittlich scheint er 12 Prozent nicht sehr überschritten zu haben. Es werden beispielsweise folgende Durchschnittsanalysen angeführt.

	I	II
Pb	81,2 Prozent,	90,19 Prozent,
Zn	12,1 „	7,58 „
Ag	1,075 „	0,6695 „

Dieses Material ist sehr spröde und brüchig und kann in Plattenform als Anode nicht verwendet werden. Man zerkleinert es deshalb auf 1 mm Korngrösse und bringt es auf ein Bleiblech, womit eine horizontale Anordnung der Elektroden bedingt ist. Nachdem man es mit den verschiedentlichsten Elektrolyten, wie Kalilauge, Chlorammonium, Ammoniumsulfat u. s. w., erfolglos versucht hatte, gab schliesslich reines Zinksulfat als Elektrolyt die besten Resultate.

Die Anordnung der Apparatur geht aus umstehender Fig. 1 hervor.

A ist der runde hölzerne Elektrolysierbottich, der zur besseren Abdichtung mit dem Bleiblech *B* ausgekleidet ist. Gleichzeitig

1) D. R.-P. Nr. 33589. „Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate" 1886, S. 91. „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1886, S. 463.

vermittelt das Bleiblech die Zuführung des positiven Stromes und dient am Boden als Unterlage für das Anodenmaterial (den Zinkschaum). *C* sind Böcke aus isolierendem Material, auf welchen die Kathode *D* aus Zinkblech ruht. Die einzelnen Bäder sind treppenartig angeordnet, um eine leichte und bequeme Zirkulation der Lauge zu ermöglichen. Der Elektrolyt fliesst aus dem höher stehenden Bad in das nächst tiefer stehende und so fort, aus dem letzten schliesslich in einen Vorratsbehälter, aus welchem er durch eine geeignete Vorrichtung wieder in das erste Bad befördert werden kann.

Bei den Versuchen im grossen hatte man insgesamt acht Wannen mit je 6 qm Kathodenoberfläche in Betrieb.

Wie aus den oben angeführten Analysen hervorgeht, ist in dem sogen. Zinkschaum das Zink nur in verhältnismässig geringer Menge vorhanden, in überwiegender dagegen das Blei.

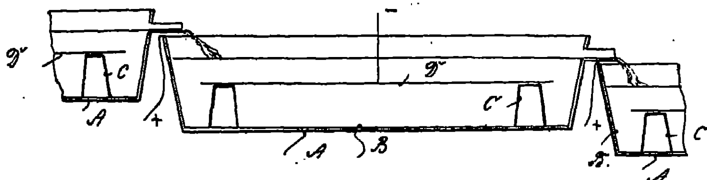


Fig. 1.

Es konnte so nicht ausbleiben, dass bald nach Beginn des elektrolytischen Prozesses die geringen, an der Oberfläche der Körner befindlichen Zinkmengen abgelöst wurden, und nun das übrige Zink von einer Bleischicht umhüllt war, welche gegenüber dem Elektrolyten unlöslich ist. Die Spannung am Bad steigt dabei von 1,5 Volt schnell auf 6 bis 7 Volt.

Sobald sich diese Erscheinung bemerkbar machte, wurde die Raffination unterbrochen, der Zinkschaum aus dem Bad entfernt und nach dem Trocknen einer Saigerung unterworfen. Die silberreiche Bleikruste an der Oberfläche der Körner schmilzt dabei ab und neue Zinkteilchen kommen zum Vorschein. Dieser gesaigerte Zinkschaum kann nun von neuem der Elektrolyse mit folgender Saigerung unterworfen werden. Es charakterisiert sich also das ganze Verfahren als abwechselnde Elektrolyse und Saigerung.

Roesing gibt über einen grösseren Versuch nachfolgende Daten: 500 kg fein gekörnter, aber nicht durch Schlämmen gereinigter Reichschaum wurde in vier Portionen in die Wannen eingesetzt. Der Schaum hatte die Zusammensetzung:

Pb	90,19	Prozent,
Zn	7,58	„
Ag	0,6695	„
	98,44	Prozent.

Die Einwirkung des Stromes währte 748 Stunden. Im Anfang arbeitete man mit 118 Amp.-Stromstärke bei 1,5 Volt. Die Stromstärke sank aber später ganz bedeutend, so dass sie im Durchschnitt 11,7 Amp. war. Der durch die Elektrolyse teilweise entzinkte Schaum ging nun zum Saigern. Man erhielt:

232,5 kg	Reichblei mit 0,690 Prozent Silber,
10 „	Elektrolytzink mit 1,94 Prozent Blei und Spuren von Silber,
259,5 „	Saigerrückstände
502,0 kg.	

Die Saigerdörner wurden abgesiebt und ergaben 198 kg staubförmiges, oxydisches Gemenge mit

55,6 Prozent	Pb	=	59,90	Prozent	PbO,
21,54 „	Zn	=	26,84	„	ZnO,
			0,391	„	Ag
			87,13	Prozent	

und 61,5 kg metallisches, körniges Gemenge mit

85,80	Prozent	Pb,
7,83	„	Zn,
0,639	„	Ag.

Dieses metallische Gemenge zeigt also beinahe die Zusammensetzung des ursprünglischen Schaumes und geht zur zweiten Elektrolyse. Über die Verwendung des staubförmigen, oxydischen Gemisches sind keine Angaben gemacht. Der Verbrauch an Zinkvitriol betrug während der Verarbeitung der 500 kg Schaum 150 kg (!), welche zum Teil durch den Strom zerlegt, zum grössten Teil jedoch beim Auswaschen des entzinkten Schaumes und durch zufällige Verzettelungen abhanden gekommen sind.

Man sieht, auf Einfachheit kann das Verfahren keinen Anspruch machen, es ist im Gegenteil recht umständlich.

Dazu kamen noch weitere Übelstände. Betrug bei der ersten Elektrolyse im Anfang die Spannung am Bad 1,5 Volt bei 130 Amp. Stromdichte auf den Quadratmeter, so war sie bei der zweiten schon 6 bis 7 Volt. Roesing glaubt, diese Erscheinung einer oberflächlichen Oxydation des Staubes schuld geben zu müssen. Das

Material werde dadurch schlecht leitend. Die Beschaffenheit des elektrolytischen Zinkniederschlages befriedigte ebenfalls nicht, da sowohl Silber als Bleiin den Niederschlag übergingen. Um keinen Verlust an Silber zu haben, wurde das gefällte Zink wiederum zur Entsilberung des Werkbleies benutzt. Der Verbrauch an Zinksulfat ist ein enormer.

Man fand, dass sich das Abdestillieren des Zinkes aus dem Zinkschaum billiger stellte als die Raffination und gab deshalb dieses Verfahren auf.

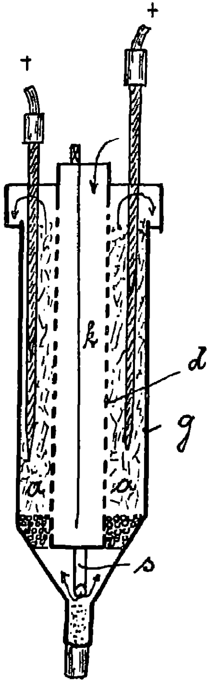


Fig. 2.

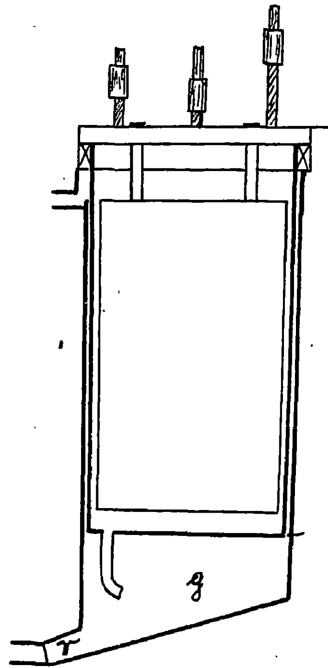


Fig. 3.

Obwohl ursprünglich mehr für die Raffination von Kupfer-Silber-Gold-Legierungen als für diejenige von edelmetallhaltigem Zink berechnet, sind doch auch in letzterer Beziehung recht beachtenswert einige Mitteilungen von Borchers[1]) aus dem Jahre 1893. Der rühmlichst bekannte Metallurg betont zunächst seine Ansicht dahin, dass durch elektrolytische Raffination zwei oder mehrere Metalle, von denen das eine in Bezug auf das Anion des Elektrolyten

1) Borchers, „Elektrometallurgie“ 1896, S. 231 ff.; vergl. auch „Berg- und Hüttenmännische Zeitung“ 1893, S, 251 u. 269.

löslich ist, das andere aber entweder unlöslich, oder, wenn löslich, so doch schwerer an der Kathode ausfällbar, dass solche Metalle in einer Operation nur dann glatt und vollkommen geschieden werden können, wenn das letztere Metall in verhältnismässig geringen Mengen vorhanden ist. Durch das Herauslösen des reichlich vorhandenen löslichen Bestandteiles der Legierung wird die ganze Metallschicht gewissermassen aufgelockert, und der Rückstand bildet ein zusammenhangloses Pulver, welches leicht von der Anode abfällt. Letztere Bedingung ist immer anzustreben. Man erreicht dies, indem man

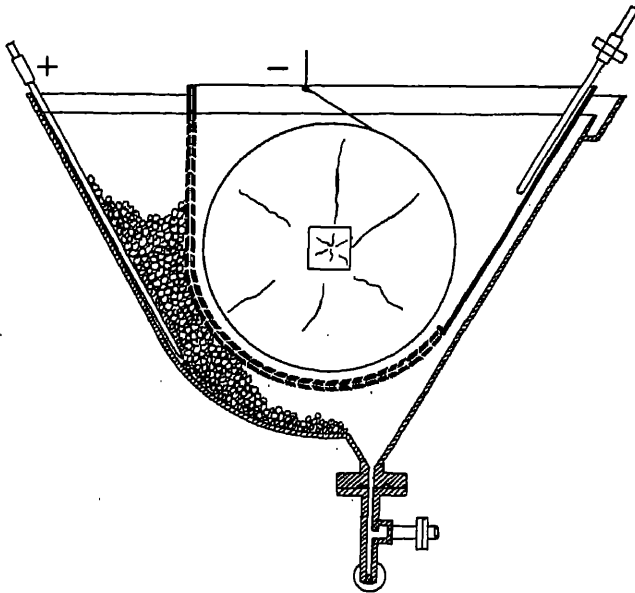


Fig. 4.

einerseits beim Einschmelzen der Legierung behufs Granulierung darauf Rücksicht nimmt, dass der unlösliche Teil prozentual nicht zu hoch vertreten ist, und indem man anderseits bei der Wahl des Elektrolyten mit der nötigen Vorsicht und Überlegung vorgeht.

Borchers hat für die Raffination von edelmetallhaltigen Granalien mehrere Apparate konstruiert. Der erste, in den Fig. 2 u. 3 dargestellte eignet sich besonders für solche Produkte, deren zurückbleibender unlöslicher Rückstand spezifisch sehr schwer ist. Das elektrolytische Bad besteht in drei Räumen, von denen die beiden äusseren *aa* als Anodenzellen und der innere *k* als Kathodenzelle fungieren. Die Seitenwandungen *d* des Kathodenraumes sind durchlocht und doppelwandig, der Hohlraum zwischen den Doppel-

wandungen wird mit einem Filtriermaterial ausgefällt. Unten läuft das Bad *g* in einen Spitzkasten und schliesslich in eine geneigte Rinne *r* aus. Die Anodenräume werden mit den Granalien beschickt. Der Elektrolyt tritt zunächst in die Kathodenkammer *k*, um durch den Stützen *s* in die Anodenräume *a* überzufliessen und in diesen nach oben zu steigen. Die bei der Zersetzung zurückbleibenden schweren Rückstände sinken in der aufsteigenden Flüssigkeit zu Boden und werden von Zeit zu Zeit entfernt. Der Elektrolyt tritt über den inneren niederen Rand in eine Rinne, wird je nachdem gereinigt und kann weiter benutzt werden. Als Zuführungen für

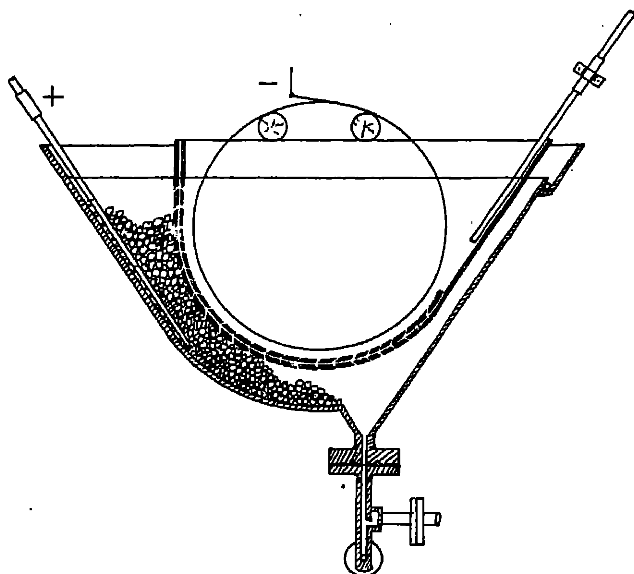


Fig. 5.

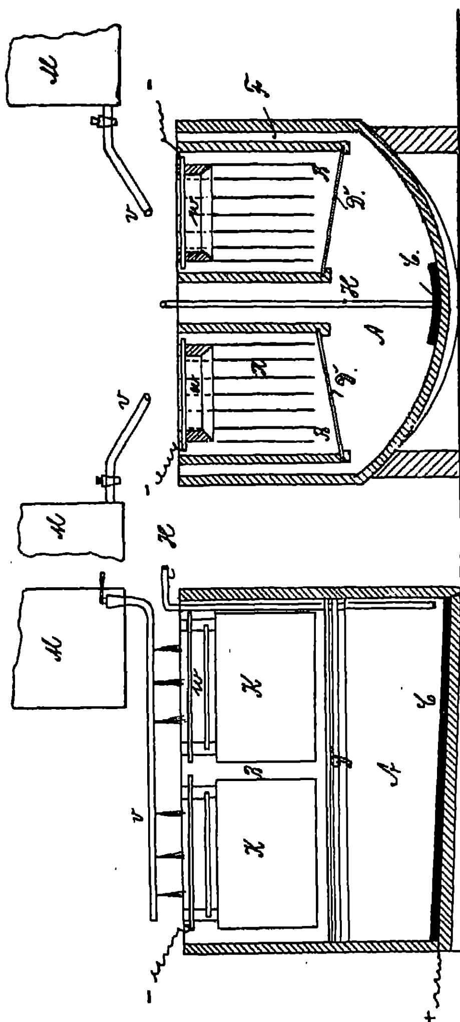
den Strom zu den Granalien dienen Stäbe aus demselben Material wie die Körner selbst. Sie werden allmählich mit aufgelöst, was aber in diesem Falle selbstverständlich ohne Nachteil ist.

Die beiden anderen, in den Fig. 4 u. 5 dargestellten Apparate, dienen demselben Zweck, nur gestatten sie die Anwendung einer höheren Stromdichte an der Anode, weil die Kathodenoberfläche der Anodenoberfläche gegenüber gross gewählt ist, und ausserdem lassen sich die unlöslichen Rückstände wenigstens teilweise nach ihrem spezifischen Gewicht voneinander trennen.

Mit derartigen Apparaten stellte Borchers in der Mitte der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts in einer amerikanischen Fabrik Versuche mit edelmetallhaltigen Erzen und Schmelzprodukten.

an. Obwohl die Apparate nur ganz roh aus altem Gerümpel zusammengestellt waren, erzielte er doch sehr befriedigende Resultate. Leider veranlasste die bald darauf erfolgende Rückkehr nach Deutschland den Forscher, diese interessanten Versuche abzubrechen.

Ebenfalls nicht direkt für die Raffination von edelmetallhaltigem Zink bestimmt, aber vielleicht auch auf diese anwendbar, ist ein Verfahren von Dietzel[1]). Der Zweck des Verfahrens ist nach dem Erfinder die direkte Reingewinnung eines beliebigen Metalles auf den Kathoden bei einer ununterbrochenen Entnahme der Bestandteile des Scheidegutes in möglichst reiner Form während des Betriebes und einer ununterbrochenen bequemen Beschickung. Der für das Verfahren in Anwendung gebrachte Apparat ist in den nebenstehenden Fig. 6 u. 7 dargestellt. Die Kathoden *K* sind in Behälter *B* eingehängt, welche seitlich zwar geschlossen, am Boden aber mit durchlässigen schiefen Diaphragmen *D* versehen sind. Die Kammern *B* lassen zwischen sich und den Wandungen des Hauptgefässes verstellbare Zwischenräume *F* und *A*, welche als Füll- und Arbeitsöffnungen dienen. Das Scheidegut bewegt sich auf einem schiefen, in der Regel leitenden, aber unlöslichen Boden *C*, mit welchem


Fig. 7.
Fig. 6.

1) D. R.-P. Nr. 68990 vom 1. Mai 1892.

zusammen es die Anode bildet, unter den schiefen Diaphragmen hin. Aus Sammelgefässen *M* tritt durch Verteilungsröhren *V* fortwährend reine Lauge in die Kathodenräume ein und fliesst von hier aus durch die Diaphragmen nach dem Anodenraum, an dessen tiefstem Punkt sie austritt. Nach vorhergehender Reinigung wird sie wieder benutzt. Der Anodenschlamm wird von Zeit zu Zeit entfernt. Als Vorteile seines Verfahrens führt Dietzel an, dass die Lösung des zu scheidenden Gutes direkt im Bad ausgeführt werden kann, dass das Gut in jeder beliebigen Form Verwendung finden kann, und dass die Depolarisation an den Anoden eine vollständige ist.

Dietzel hat später seinen Apparat noch verschiedentlich abgeändert. Nach Borchers [1]) hat man schon einige tausend Kilogramm auf diese Weise geschieden und arbeitet in der eingeschlagenen Richtung weiter.

Nach Einführung des Rössler-Edelmannschen Verfahrens zur Zink-Entsilberung konnte man einen Zinkschaum erzielen, welcher eine günstigere Zusammensetzung zeigt, als der früher hergestellte.

Mit diesem Material wurden die elektrolytischen Raffinationsversuche auf Friedrichshütte wieder aufgenommen und, wie es scheint, jetzt auch bessere Resultate erzielt. Den diesbezüglichen Berichten von Hasse [2]) über diese Versuche können wir folgendes entnehmen: Die nach dem Rössler-Edelmannschen Verfahren erhaltene Legierung ist bedeutend reicher an Zink und Silber. Zwei Durchschnittsanalysen ergaben folgende Resultate:

	I	II
Ag	6,30 Prozent,	11,32 Prozent,
Pb	1,96 „	3,13 „
Cu	8,58 „	6,16 „
Bi, *As*, *Sb*	Spuren	Spuren
Ni + *Co*	0,98 Prozent,	0,51 Prozent,
Al	0,56 „	—
Fe	0,24 „	0,24 „
Cd	0,10 „	—
Zn (Differenz)	81,28 „	78,64 „
	100,00 Prozent.	100,00 Prozent.

Die Analysen sind zu verschiedenen Zeiten angefertigt worden, woraus sich die verschiedenartige Zusammensetzung erklärt. Im

1) Borchers, „Elektrometallurgie“ 1896, S. 237.

2) „Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate“, Bd. 45, S. 322 ff. „Berg- und Hüttenmännische Zeitung“ 1895, S. 431.

allgemeinen schwankt bei den jetzt verarbeiteten Zinkschlämmen der Silbergehalt zwischen 11 und 12 Prozent.

Ein derartiges Material lässt sich sehr gut zu Anodenplatten giessen. Die immerhin missliche und unbequeme horizontale Anordnung der Elektroden kann also zu Gunsten der handlicheren vertikalen Anordnung verlassen werden.

Man benutzt als Anoden Platten von 1 cm Dicke und 20 bis 30 kg Gewicht. Die Platten sind mit Ansätzen versehen, mittels deren sie auf den Seitenwandungen des Bades aufliegen. Ein Ohr sitzt dabei etwa 1 cm höher als das andere, damit auf der Zuleitungsschiene für den negativen Strom eine isolierende Unterlage angebracht werden kann, ohne dass die Platte schief in der Zelle hängt.

Die Herstellung der Kathoden ist der elektrolytischen Kupferraffination direkt entlehnt. Auf sogen. Mutterblechen schlägt man dünne Häute von Elektrolytzink nieder. Bei Innehaltung der nötigen Vorsichtsmassregeln lassen sich diese dünnen Häute bequem abziehen, um nun im weiteren Verlauf des Prozesses ihrerseits als Kathoden zu fungieren. Der Elektrolyt besteht aus einer Lösung von schwefelsaurem Zink, man arbeitet mit Stromdichten von 80 bis 90 Amp/qm bei einer Spannung am Bad von 1,25 bis 1,45 Volt.

Grosse Rücksicht wurde auf die Reinigung und möglichste Reinhaltung des Elektrolyten während des Betriebes genommen. Als besonders schädlich erwiesen sich Eisen, Kupfer, Arsen, wenn sie in Lösung vorhanden sind; mässige Mengen ausgefällter Metallverbindungen, wie Eisenoxydhydrat u. s. w. schaden wenig oder gar nicht.

Versuche, bei höherer Temperatur zu elektrolysieren, zeitigten wenig gute Resultate. Das Zink fiel porös aus, und man hatte beim Umschmelzen erhebliche Metallverluste, dabei wird die Atmosphäre des Elektrolysier-Raumes durch die aus den Bädern emporsteigenden Wasser- und anderen Dämpfe ausserordentlich verschlechtert zum Schaden der Apparatur und der darin Beschäftigten. Abkühlung der Laugen auf 8 bis 10 Grad C. schien ohne Einfluss auf die Raffination zu sein, am besten verlief der Prozess bei 15 bis 20 Grad C. Nach Hasse[1]) ist die Rentabilität der Anlage durch betriebsmässig gewonnene Zahlen erwiesen. Das Silber wird auf die einfachste Weise aus dem Anodenschlamm gewonnen.

Zu Hoboken bei Antwerpen sollen nach Schnabel[2]) ebenfalls Versuche ähnlicher Art angestellt worden sein. Die Kathoden waren

1) „Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate“ 1897, S. 322.

2) Schnabel, „Handbuch der Metallhüttenkunde“, 2. Bd., S. 233.

hier auf einer horizontalen Welle befestigt, derart, dass die eine Hälfte in den Elektrolyten eintauchte, die andere Hälfte sich ausserhalb desselben befand. Die Rotation der Welle und der darauf sitzenden Kathodenscheiben bedingt eine mehr oder minder lebhafte Bewegung des Elektrolyten. Als solcher wird ein Gemisch von Chlorzink und Chlormagnesium verwendet. Die Anodenschlämme hielten 75 Prozent Silber und 12 Prozent Blei.

Die Betriebsergebnisse scheinen in Hoboken nicht zufriedenstellend gewesen zu sein, denn die Versuche sind inzwischen eingestellt worden, und man arbeitet wieder nach dem alten Zink-Entsilberungsverfahren ohne Aluminiumzusatz mit folgender Destillation des Zinkschaumes. Auch anderwärts soll man die bereits gehegte Absicht, elektrolytische Raffination einzuführen, wieder fallen gelassen haben und bei dem alten Verfahren verblieben sein. Wenn Schnabel daraus folgert, dass die Elektrolyse bisher keinerlei Vorteile gegenüber den anderen Methoden der Scheidung des Zinks vom Silber und Blei aufzuweisen hat, so schliesst man sich vorläufig wohl am besten dieser Meinung an.

b) Verfahren zur Gewinnung von Elektrolytzink durch Elektrolyse der wässerigen Lösung unter Nutzbarmachung der anodischen Arbeit.

Eine mathematisch scharfe Grenze zwischen elektrolytischer Raffination und Elektrolyse lässt sich wohl kaum ziehen, da beide Verfahren allmählich ineinander übergehen. Vielleicht kann man sich den Unterschied zwischen beiden Prozessen in folgender Weise klarmachen.

Bei der Raffination handelt es sich um die Herstellung eines reineren Metalls aus einem schon vorhandenen, auf anderem Wege gewonnenen Rohmetall oder Legierung, die eigentliche Elektrolyse beschäftigt sich mit der Nutzbarmachung des Metallgehaltes der Erze, resp. zinkischer Produkte aus der eigens dazu hergestellten Lösung.

Beim Raffinationsprozess dient der Elektrolyt mehr oder minder nur als ein zwischen den Elektroden eingeschalteter Leiter der Elektrizität. Abgesehen von den Verunreinigungen, die aus der Anode in ihn gelangen können, soll er in seiner hauptsächlichen Zusammensetzung und Konzentration konstant bleiben. Für die eigentliche Elektrolyse trifft dies nur unter ganz bestimmten Umständen zu.

Je nach der Art der Anoden, resp. des Elektrolyten kann man reden von einer Elektrolyse unter Nutzbarmachung und einer solchen ohne Nutzbarmachung der anodischen Arbeit.

Die anodische Arbeit kann verwertet werden, entweder durch Einführung von löslichen Anoden oder durch Verwendung eines Elektrolyten an der Anode, welcher mit dem Anion leicht zu einer neuen chemischen Verbindung zusammentreten kann. Tritt z. B. als Anion freies Chlor auf, und findet dieses an der Anode eine oxydierbare Substanz wie Eisenchlorür, so wird es sich gern mit demselben zu Eisenchlorid vereinigen. Die dadurch geleistete Arbeit kommt dem gesamten elektrolytischen Prozess zu gute und äussert sich in einer Verminderung der Badspannung.

Unter löslichen Anoden kann man solche verstehen, bei welchen die lösliche Substanz in einer Zinkverbindung besteht oder auch solche, bei welchen ein anderes Metall in Lösung übergeführt werden soll.

Als Elektrolyse ohne Gewinnung der anodischen Arbeit schliesslich ist die Elektrolyse mit unlöslichen Anoden anzusehen.

Von diesen Betrachtungen ausgehend, könnten wir also die Prozesse der wässerigen Elektrolyse einteilen in

I. Verfahren unter Nutzbarmachung der anodischen Arbeit.
   1. Verwendung von löslichen Anoden.
      α) Die Anoden sind zinkhaltig.
      β) Die Anoden sind nicht zinkhaltig.
   2. Verwendung eines Elektrolyten an der Anode, welcher mit dem Anion leicht eine neue Verbindung eingeht.

II. Verfahren ohne Nutzbarmachung der anodischen Arbeit, Anwendung von unlöslichen Anoden.

Der Fall I 1 α kommt der Raffination am nächsten. Man könnte vielleicht mit derselben oder sogar mit mehr Berechtigung das auf Seite 27 beschriebene Verfahren unter diese Rubrik stellen als unter die Raffinationsprozesse. Wie bei der Raffination ist im Falle I 1 α die Möglichkeit vorhanden, dass der Elektrolyt den ihm entzogenen Zinkgehalt aus den Anoden immer wieder ergänzt. Er wäre also in dieser Hinsicht der günstigste. Bei den übrigen Arten der Elektrolyse muss das aus dem Elektrolyten an der Kathode niedergeschlagene Zink durch neue Zufuhr ersetzt werden. Dieser Ersatz kann natürlich nur in Form von frischer Lauge gestellt werden, welche ausserhalb des Bades gewonnen wurde. Es erwächst also die Aufgabe, den Metallgehalt des Rohproduktes zwecks Nutzbarmachung vorher in eine für die elektrolytische Gewinnung geeignete Form, in unserem Falle in wässerige Lösung, überzuführen.

Für die wässerige Zinkelektrolyse sind verschiedene Verbindungen als Elektrolyt in Vorschlag gebracht worden, jedoch hat es

den Anschein, dass für die Technik andere Lösungen wie diejenigen des Sulfates und des Chlorides nicht mehr wesentlich in Frage kommen. Neben diesen hat man in einzelnen Fällen Versuche gemacht mit schwefligsauren, essigsauren, oxalsauren sowie alkalischen Lösungen.

Nach dem Gesagten unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die Herstellung des Elektrolyten einen wichtigen Teil des ganzen elektrolytischen Prozesses umfasst.

Neben der Herstellung der Laugen selbst spielt eine wesentliche Rolle ihre Reinigung von fremden und schädlichen Bestandteilen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass ein guter Zinkniederschlag nur erzielt werden kann, wenn für eine peinlichste Reinhaltung des Elektrolyten Sorge getragen ist.

I. Elektrolyse unter Nutzbarmachung der anodischen Arbeit.

1 α) Lösliche Anoden. Die Anoden sind zinkhaltig.

In diese Gruppe sind die ältesten und zuerst erteilten Patente einzureihen. Das erste Deutsche Reichs-Patent und vielleicht das erste Patent für elektrolytische Zinkgewinnung überhaupt wurde im Jahre 1880 an C. Luckow-Deutz[1]) erteilt.

Für ein erstes Patent ist dasselbe recht umfassender Natur. Luckow arbeitet sowohl mit löslichen wie mit unlöslichen Anoden, er benutzt als Elektrolyt sowohl Zinksulfat wie Chlorzink.

Arbeitet man mit unlöslichen Anoden, werden also die Laugen ausserhalb des Bades hergestellt, so geschieht das am besten durch Auflösen von Erzen, Hüttenprodukten u. s. w. in Säuren.

Als Kathoden dienen Zinkplatten oder Gitterkästen, welche mit Koks gefüllt sind, als Anoden ebenfalls Gitterkästen mit Koks mit oder ohne Beimengung von Erz (Blende), je nachdem man mit löslichen oder unlöslichen Anoden arbeiten will. Anoden wie Kathoden sind mit Hebevorrichtungen versehen.

Luckow ist der Ansicht, dass sich die Form der Abscheidung des Zinks nach der Konzentration der Zinklösung und der Stromdichte richtet. Mit zunehmender Konzentration und Stromdichte geht die regulinische Form des abgeschiedenen Metalles in die körnige über. Er empfiehlt daher als Elektrolyt Zinklösungen mit 20 bis 30 Prozent Zink.

Während der Elektrolyse soll die Lauge fast neutral gehalten werden. Auf diese Bedingung ist besonders zu achten, wenn man schwefelsaures Zink als Elektrolyt benutzt, weniger nötig ist es bei

1) D. R.-P. Nr. 14256 vom 20. April 1880.

Verwendung von Chlorzink. Das freie Chlor ist allerdings unbequem und muss auf mechanische oder chemische Weise entfernt, bezw. verwertet werden, indem es z. B. zur Lösung des in den Anodenkästen befindlichen Erzes dient.

Luckow äussert sich über sein Verfahren folgendermassen: Es ist bei Anwendung von Anoden, welche aus einem Gemenge von Koks und Blende bestehen, möglich, mittels Elektrolyse von Chloridlösungen das in den Blenden enthaltene Zink aufzulösen und in metallischer Form wieder abzuscheiden. Eine passende Lösung für die Gewinnung des Zinks direkt aus der Blende ist eine mässig konzentrierte, schwach sauer gehaltene Kochsalzlösung.

Kiliani[1]) hat die Arbeiten Luckows wiederholt und sagt darüber: Diese Tatsache (Lösen der Blende) muss ich allerdings bestätigen, doch ist die Lösung der Blende eine so unvollständige, dass der Prozess im grossen nicht mit Vorteil durchgeführt werden kann. Bei möglichst fein gepulverter Blende waren mit Zinkvitriol-, Chlorzink-, Zinknitrat- und Chlornatriumlösung in der Wärme wie in der Kälte innerhalb neun Stunden im günstigsten Falle nur 10 Prozent von dem theoretisch wirklich zersetzt sein sollenden Schwefelzink aufgelöst. Man kann also die rohe Blende in dieser Weise nicht benutzen, sondern muss sie vorher rösten.

Kiliani schiebt den Umstand, dass sich Blende nicht mit Vorteil als lösliche Anode anwenden lasse, auf ihre schlechte Leitfähigkeit. Er unterscheidet gut und schlecht leitende Erze. Die Zinkerze leiten durchgängig schlecht.

Über eine Einführung des Patentes in die Technik ist dem Verfasser nichts bekannt geworden.

Als nächstes Verfahren ist dasjenige von L. Létrange-Paris zu erwähnen[2]). Létrange arbeitet meist mit unlöslichen Anoden, unter gewissen Umständen aber auch mit löslichen Anoden. Er benutzt als Elektrolyten nur schwefelsaures Zink. Zu dessen Herstellung röstet er Blende vorsichtig, dass möglichst viel Sulfat entsteht. Das Röstgut wird dann mit Wasser ausgelaugt, um Zinksulfat zu erhalten, welches elektrolysiert wird. Die beim Rösten entstehende schweflige Säure wird in Wasser aufgefangen und damit Zinkoxyd oder Galmei behandelt zur Bildung von schwefligsaurem Zink. Letzteres wird durch einfache Einwirkung der Luft in Sulfat umgesetzt,

1) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1883, S. 250.
2) D. R.-P. Nr. 21775 vom 8. Juli 1881.

welches nun ebenfalls als Elektrolyt Verwendung findet. Man kann für diesen Prozess sehr arme und auch bleiische Erze verwenden.

Die Elektrolysiergefässe bestehen in Holzbottichen, die innen in geeigneter Weise durch eine Auskleidung von Blei, Glas, Steingut u. s. w. verdichtet sind. Als Anoden werden Kohle oder Blei verwendet, als Kathoden Zink, Kupfer oder Messing. Im Gegensatz zu Luckow reinigt Létrange die elektrolytischen Laugen vor der Benutzung. Bestimmte Methoden dafür sind nicht angegeben.

Jedes Bad wird für sich beschickt. Bei der Elektrolyse entsteht metallisches Zink und Schwefelsäure. Die leichtere, zinkarme und an Schwefelsäure reiche Lauge tritt nach oben, wo sie abgelassen werden kann, um zur Auflösung neuen Materials wie Zinkoxyd, Galmei zu dienen, entsprechend tritt unten konzentrierte Zinklauge in das Bad ein.

Hat man es mit sehr reinem Galmei oder Zinkoxyd zu tun, so kann die Auflösung auch im Bad selbst erfolgen, man kann also in diesem Falle mit löslichen Anoden arbeiten. Da nun Zinkoxyd ein sehr schlechter Leiter für Elektrizität ist, so mischt man es mit Kohlenpulver; hat man Metallaschen, Metallschaum oder Schmelzrückstände, so ist dies nicht nötig, immer aber empfiehlt sich beim Elektrolysieren mit löslichen Anoden die Einführung eines Diaphragmas aus Porzellan, Seingut, Gewebe.

Wenn Létrange sagt: „Arbeitet man nur mit Blende, so muss man den Überschuss an Schwefelsäure anderweit verwenden“, so ist dies nach Ansicht des Verfassers nicht ganz zutreffend. Der geschilderte Prozess behandelt in jedem Falle die elektrolytische Zersetzung von Zinksulfat zu metallischem Zink und Schwefelsäure, welch’ letztere immer zum Auflösen neuer Zinkverbindungen dient. Abgesehen von Verlusten, wird die Schwefelsäure immer wieder zurückgewonnen, und ein Herstellen von Zinksulfat, durch einen besonderen Röstprozess ist unnötig.

Nach B. Kosmann[1]) und Chanselle[2]) soll Létrange das Verfahren auf einem ihm gehörigen Werke bei St. Denis eingerichtet haben. Dort verarbeitete er Zinkaschen; für bleiische und silberhaltige Blende sei er im Begriff, eine Anlage im Département du Var zu errichten.

Das erhaltene Elektrolytzink war etwas eisenhaltig, man suchte daher das Eisen durch Kalk-Karbonat oder kalkigen Galmei zu entfernen. Ein Anhäufen von Schwefelsäure machte sich bald geltend.

1) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung“ 1883, S. 287.

2) Chanselle, Bulletin de la société de l’industrie minérale 10, 581 (übersetzt von Kosmann).

Die Reduktionskosten schätzt Chanselle bei Benutzung von Wasserkraft gleich Null, auch bei Benutzung von Dampfkraft brauche man hier weniger als beim Destillationsprozess. Den Beweis für diese mindestens etwas optimistischen Behauptungen bleibt Chanselle allerdings schuldig.

Nach Kosmann fällt eine effektive Pferdestärke in 12 Stunden 8 kg Zink. Hier liegt wohl ein Irrtum vor. Selbst bei theoretischer Stromausbeute lassen sich in dieser Zeit durch eine Pferdestärke nur knapp 4500 g Zink zur Abscheidung bringen (Zersetzungsspannung von $ZnSO_4 = 2{,}4$ Volt, 1 Amp.-Stunde = 1,21 g *Zn*).

Nach Blas und Miest[1]) beträgt der Kohlenverbrauch beim Létrange-Verfahren 17 kg auf 1 kg Zink stündlich (?), die Röstung noch unberücksichtigt. Es ist nicht recht ersichtlich, was der Zusatz „stündlich" besagen soll. Im Gegensatz zu Chanselle ist hier der Kohlenverbrauch jedenfalls zu hoch angegeben.

Nach der „Berg- und Hüttenmännischen Zeitung" 1895, Seite 117, zeigte Létrange auf der Weltausstellung in Chicago galvanisch erzeugtes Zink vor, das sich durch seine Kompaktheit vorteilhaft auszeichnete. Er legte mehrere Zinkplatten vor von etwa 100 mm Breite, 250 mm Länge und 6 bis 8 mm Stärke, die auf der einen Seite eben waren, auf der anderen aber abgerundete Flächen zeigten. Dieselben waren elektrolytisch hergestellt aus Lösung von schwefelsaurem Zink, die ebene Fläche hatte an der kupfernen oder messingenen Elektrode angelegen. Die Zeitung[2]) kommt zu dem Schluss, dass Létrange die grössten Schwierigkeiten in technischer und finanzieller Hinsicht offenbar überwunden habe. Trotzdem ist Neues über das Verfahren nicht bekannt geworden, es scheint eingestellt zu sein.

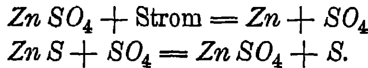
Ein Verfahren mehr allgemeinerer Natur haben Blas und Miest[3]) ausgearbeitet. Der Prozess soll für geschwefelte Bleierze, für geschwefelte Zinkerze und für geschwefelte Kupfererze anwendbar sein. Der Prozess stützt sich auf folgende Annahmen:

1. Gemenge mit Gangmasse leiten, wenn passend agglomeriert, den elektrischen Strom auch bei Gegenwart von sehr viel Gangmasse.

2. Benutzt man als Anode ein natürliches Schwefelmetall und als Elektrolyt eine Salzlösung, deren Säure dieses Schwefelmetall angreift, so löst sich bei der Elektrolyse das Metall auf unter

1) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1883, S. 367.
2) Dieselbe 1895, S. 402.
3) Dieselbe 1883, S. 378.

Abscheidung von Schwefel. Am besten bewähren sich als Elektrolyt die Nitrate, doch kann man auch die Chloride und Sulfate verwenden. Dient z. B. Zinksulfat als Elektrolyt, so ist der Vorgang folgender:



$$Zn\,SO_4 + \text{Strom} = Zn + SO_4$$
$$Zn\,S + SO_4 = Zn\,SO_4 + S.$$

Die anodische Arbeit wird also nutzbar gemacht, und man kann 1 kg Zink mit 3 PS.-Stunden ausfällen, während Létrange 8,5 PS.-Stunden gebraucht.

Zur Herstellung der Anodenplatten verfährt man folgendermassen: Das auf 5 mm Korngrösse zerkleinerte Erz wird in kupfernen oder eisernen Formen einem Druck von etwa 100 Atmosphären ausgesetzt und dann im geschlossenen Ofen auf 600 Grad C. erhitzt. Nach der Entfernung aus dem Ofen wird es nochmals gepresst und schnell abgekühlt, um das Entleeren der Formen zu erleichtern. (Damit aber wahrscheinlich wohl auch das baldige Springen und Reissen der Platten. D. V.) Die Anodenplatten müssen während des elektrolytischen Prozesses fortwährend von anhaftendem Schwefel und Gangart gereinigt werden. Der Schwefel ist leicht gewinnbar.

Von den Gangarten ist Eisenkies am schädlichsten, weil sich das Eisen auflöst und dem Elektrolyten beimengt. Es fällt als Oxyd an der Anode (ob nur das? D. V.), was unangenehm ist.

Die Eisensulfat enthaltende Badlösung wird kontinuierlich in Bottiche mit Zinkoxyd gehoben, wo man sie auf 60 Grad erwärmt und das Eisen ausfällt. Die Ausfällung geschieht nach nachstehender Gleichung:



$$Fe\,SO_4 + ZnO = Zn\,SO_4 + Fe\,O.$$

Es ist dem Verfasser nicht bekannt geworden, ob das Verfahren einen praktischen Erfolg gezeitigt hat, viel Wahrscheinlichkeit ist jedenfalls nicht dafür vorhanden, da der Prozess auf verschiedenen falschen Voraussetzungen basiert.

Kiliani hatte in einem von ihm ausgearbeiteten Verfahren[1]) vorgeschlagen, als Elektrolyt zinksaures Ammonium oder zinksaures Kalium, bezw. Natrium zu verwenden.

Burghardt und Rigg[2]) haben diesen Gedanken wieder aufgenommen, suchen aber dabei mit löslichen Anoden zu arbeiten. Sehr fein gepulvertes Zinkoxyd oder geröstete Blende wird mit fester Kalilauge oder Natronlauge geschmolzen unter Zusatz von 3 bis 4 Prozent des Gewichtes des Erzes an Kohle. Das Zink verbindet sich mit dem Natron zu Zinkat. Nach dem Abkühlen löst

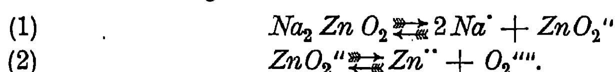
---

1) D. R.-P. Nr. 32864 vom 19. August 1884, Zusatz zu Nr. 29900.

2) D. R.-P. Nr. 49682 vom 22. Mai 1889.

man die Masse in Wasser und elektrolysiert. Als Kathoden benutzt man reine Zinkbleche, als Anoden Eisenbleche, die in einem Sack (Tasche) aus Asbest oder einem Gewebe ähnlicher Natur stecken und auf beiden Seiten mit Erzpulver umgeben sind. Es wird so durch das elektrolytisch frei gewordene Kali (Natron) immer neues Erz nachgelöst und der Elektrolyt bleibt lange konstant. Nach einiger Zeit muss er jedoch wegen Verunreinigungen erneuert werden.

Ob man in diesem Falle, genau genommen, von einer Nutzbarmachung der anodischen Arbeit sprechen kann, erscheint fraglich. Das Zinkat des Elektrolyten können wir uns vielleicht dissoziiert denken nach folgendem Schema:



(1) $$Na_2 Zn O_2 \rightleftarrows 2 Na^{\cdot} + Zn O_2''$$

(2) $$Zn O_2'' \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + O_2''''.$$

Es tritt also wohl freies Alkali auf, aber an der Kathode. Ob Burghardt und Rigg mit ihrem Verfahren Erfolg gehabt haben, ist mir nicht bekannt, sehr wahrscheinlich ist es nicht, besonders weil sie in späteren Patenten auf die löslichen Anoden verzichten.

Höflich[1]) rührt Zinkoxyd oder Zinkoxydhydrat mit einer Lösung von Chlorzink oder schwefelsaurem Zink zu einem Brei an. Das Material erstarrt nach kurzer Zeit zu einer harten, aber porösen Masse, welche auch in Chlorzink- oder Zinksulfatlösung nicht aufweicht. Man bringt diese Masse vor dem Festwerden in eine geeignete Form und versieht sie mit einer Stromzuleitung, um sie als lösliche Anode im Bad zu benutzen. Sie ist ein mittlerer Leiter der Elektrizität und kann auch bei höheren Temperaturen verwendet werden. Durch Zusatz von guten Leitern zu dem Brei vor dem Erstarren kann die Leitfähigkeit vergrössert werden. Es empfiehlt sich, diese Anoden während des elektrolytischen Betriebes mit einem Beutel von Tuch u. s. w. zu umgeben.

Borchers glaubt vor dem Gebrauch derartiger Anoden warnen zu müssen, indem er auf die bei dem Marchese- und ähnlichen Verfahren gemachten schlechten Erfahrungen verweist.

In ähnlicher Weise wie Höflich verwendet Cowper-Coles[2]) zusammengepressten Zinkstaub, der mit Zinksulfat gemischt ist oder ähnliches Material als Anoden. Wir werden auf diese Vorschläge von Cowper-Coles gelegentlich der Besprechung der Vorsichtsmassregeln gegen Schwammbildung noch zurückkommen.

---

1) D. R.-P. Nr. 75556.

2) Engl. Patent 2999 vom Jahre 1895.

1 β) Die löslichen Anoden halten kein Zink.

Cassel und Kjellin[1]) bringen ein Verfahren, in welchem sie Eisen oder ein anderes Metall als lösliche Anode vorschlagen. Das Bad ist in gewöhnlicher Weise konstruiert. Als Kathoden dienen Zinkplatten, Kathoden- und Anodenkammer sind durch ein Tondiaphragma voneinander getrennt. Im Anodenraum wird als Elektrolyt die Sulfatlösung des Anodenmetalls, also beispielsweise Eisensulfat, verwendet, im Kathodenraum dient als solcher Zinksulfat. Während des Prozesses wird an der Kathode metallisches Zink niedergeschlagen, an der Anode dagegen Eisen in Lösung übergeführt. Es wird so einerseits der Anreicherung des Elektrolyten an freier Schwefelsäure gesteuert, anderseits durch den anodischen Lösungsprozess Arbeit erzeugt, welche sich in einer Verringerung der Potentialdifferenz zu erkennen gibt. Hasse[2]) nennt aus diesem Grunde das Verfahren elegant und vielversprechend, selbst wenn der als Nebenprodukt erzeugte Eisenvitriol keine Verwertung finden sollte.

Cassel und Kjellin haben nicht angegeben, mit welcher Badspannung sie arbeiten, aber es kann wohl angenommen werden, dass sie mit um so viel geringerer Spannung auskommen, als die Zersetzungs-Spannung von Eisensulfat ($Fe\,SO_4$) ausmacht, so dass sie gegenüber der Elektrolyse mit unlöslichen Anoden vielleicht nur den dritten Teil der Kraft verbrauchen. Setzt man voraus, dass man bei der Elektrolyse mit unlöslichen Anoden auf die Gewinnung von 1 kg Zink 5 PS.-Stunden zu rechnen hat (was genügend reichlich bemessen ist), und dass sich die Pferdekraftstunde bei mittleren Maschinen (400 bis 600 PS.) und bei einem Kohlenpreis von 300 Mk. für 10000 kg inklusive Fracht auf etwa 3,70 Pfg.[3]) stellen, so würden die Reduktionskosten für 1 kg Zink 18,5 Pfg. betragen, wovon Cassel und Kjellin zwei Drittel, also rund 13 Pfg. sparen. Es ist dies sicherlich ein Vorteil des Verfahrens. Anderseits darf aber nicht vergessen werden, dass Cassel und Kjellin Eisen auflösen und dazu die sämtliche Schwefelsäure des Elektrolyten verbrauchen. Eine einfache Umrechnung ergibt, dass sie theoretisch für je 1000 g niedergeschlagenes Zink rund 850 g Eisen auflösen und dazu etwa 1500 g Schwefelsäure ($H_2\,SO_4$) aufwenden. Der Konsum an Eisen stellt sich praktisch natürlich beträchtlich höher, da das Anodenmaterial unmöglich vollständig ausgenutzt werden

1) D. R.-P. Nr. 67303 vom 18. August 1892.
2) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1895, S. 434.
3) Vergl. hierzu Eberle, Kosten der Krafterzeugung 1898, S. 33.

kann. Aber selbst unter Berücksichtigung nur der theoretischen Verhältnisse stellt sich der Verbrauch

auf etwa 5,1 Pfg. an Eisen für 1000 g erzeugtes Zink
und auf 6,00 Pfg. an Schwefelsäure,
zusammen 11,10 Pfg.,

wobei der Preis des Giessereiroheisens mit 6 Mk. pro 100 kg und derjenige von roher konzentrierter Schwefelsäure mit 4,00 Mk. pro 100 kg den jetzigen Marktpreisen etwa entsprechend in Rechnung gestellt ist. Man sieht, der Verlust an Metall und Säure wiegt die Kraftersparnis beinahe auf. Man erhält allerdings bei dem Verfahren pro 1000 g Zink als Nebenprodukt rund 2350 g Eisensulfat (wasserfrei) oder rund 3800 g Eisenvitriol mit 7 Mol. Wasser. Dieser Vitriol muss aber sicher einer mehrmaligen Reinigung unterworfen werden, ehe er Verkaufsprodukt werden kann, und auch reines Salz wird voraussichtlich selbst bei sehr geringen Preisen nur schwer abzusetzen sein.

Stellt sich so das Verfahren nach der wirtschaftlichen Seite nicht so besonders günstig, so haften ihm auch in technischer Beziehung schwere Mängel an. Die Einführung der porösen Tonwand als Diaphragma bedingt sicherlich ein Wachsen der Spannung, und dann erfüllt diese Tonwand ihren Zweck doch nicht. Nach sehr kurzer Zeit muss Eisenvitriol durch die Membrane nach der Kathodenkammer hindurchdiffundieren, der Zinkniederschlag wird nicht nur mit Eisen verunreinigt, sondern er wird auch schlecht und schwammig werden. Das Patent ist nach Ansicht des Verfassers wertlos.

Hentschel und Hofmann[1]) haben gefunden, dass das Zink nach dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 67303 eisenhaltig ausfallen muss. Sie suchen diesen Übelstand zu vermeiden, indem sie die Elektrolyse in zwei getrennten Bädern vornehmen. Sie unterscheiden eine Fällungszelle und eine dieser vorgeschaltete Lösungszelle, unter welchen Zellen man wahrscheinlich zwei vollständig getrennte Behälter zu verstehen hat. In der Lösungszelle taucht eine Anode aus Eisen in Eisenchlorürlösung, eine Kohle als Kathode in ein Gemenge von Eisenchlorür und Eisenchlorid. In der Fällungszelle arbeitet eine indifferente Kohlenanode in abgetrenntem Raum unter geringem Minusdruck (Vakuum?) neben der metallischen Kathode, beide sind von Zinkchloridlösung umspült. Das an der Anode der Fällungszelle gebildete Chlor wird entweder direkt in den Kathodenraum der Lösungszelle geleitet oder besser in einen Koksturm, wo es von

1) D. R.-P. Nr. 104110 vom 2. November 1898.

einer cirkulierenden Eisenchlorürlösung absorbiert wird. Letztere wird aus dem Anodenraum der Lösungszelle nach Bedarf emporgehoben, um dem Chlorstrom entgegen in die Lösungszelle zu gelangen und hier depolarisierend zu wirken. Die gewonnene Eisenchlorürlösung kann zum Aufschliessen neuer zinkhaltiger Rohstoffe dienen. Der Strom einer einzelnen Akkumulatorenzelle genügt für den Betrieb eines Bades.

Wir haben es hier wahrscheinlich mit folgenden Vorgängen zu tun: In der Lösungszelle wird an der Kohlenkathode Eisen niedergeschlagen und an der Eisenanode solches aufgelöst, die verbrauchte und erzeugte Arbeit halten sich theoretisch hier das Gleichgewicht, und zur Einleitung und Aufrechterhaltung des elektrolytischen Prozesses ist nur diejenige Spannung nötig, welche durch die Leitungswiderstände in Elektroden und im Elektrolyten bedingt wird. In der Fällungszelle wird an der Zink-Kathode metallisches Zink niedergeschlagen, an der Kohlenanode dagegen gasförmiges Chlor erzeugt. Dieses Chlor wird nun entweder direkt mit dem kathodischen Eisenniederschlag der Lösungszelle zusammengebracht oder man absorbiert es erst durch Eisenchlorür und lässt dann das so erzeugte Eisenchlorid auf besagten Niederschlag einwirken. In beiden Fällen soll die auflösende Wirkung des Anions zur Produktion von Arbeit ausgenutzt werden, um dadurch an Spannung zu sparen.

Ob die hierzu vorgeschlagenen Anordnungen auch wirklich geeignet sind, diesem Zwecke vollständig zu genügen, ist mindestens fraglich, mag aber an dieser Stelle unerörtert bleiben, dagegen ist die Anordnung zweifellos zu kompliziert, um Aussicht auf erfolgreiche Anwendung in der Technik zu bieten.

Das Eisenchlorür soll zur Herstellung von frischem Zinkchlorid dienen. Wenn dies gelingt, so gewinnen Hentschel und Hofmann das Anion immer zurück, und opfern der zu erzielenden geringeren Spannung nur das in Lösung gehende Eisen, gelingt ihnen das aber nicht oder nur unvollkommen, was wahrscheinlicher ist, so gilt in ökonomischer Beziehung für ihr Verfahren dasselbe, wie für dasjenige des Patentes Nr. 67303.

C. Hoepfner hat ebenfalls zwei Vorschläge zum Arbeiten mit löslichen Anoden gebracht. Um Metalle, insbesondere Zink, aus ihren Sulfat-, resp. Sulfitlösungen elektrolytisch zu gewinnen, verfährt man nach dem ersten dieser Vorschläge [1]) folgendermassen: In einem Bad mit geeigneten Membranen unterwirft man Chlorzink der

---

1) D. R.-P. Nr. 101177 vom 19. Mai 1895.

Elektrolyse. Als Anoden dienen metallisches Blei, Bleilegierungen oder Schwefelblei. An den Kathoden fällt metallisches Zink aus, an den Anoden geht Blei in Lösung. Um nun den Durchgang von gelöstem Bleisalz nach dem Kathodenraum zu verhindern, lässt Hoepfner in diesen gelöstes Zinksulfat oder Zinksulfit nachfliessen, und zwar äquivalent so viel, als an den Anoden Blei aufgelöst wird. Ausserhalb des Bades mischen sich die Anodenlauge (Chlorblei und Chlorzink) und die Kathodenlauge (Chlorzink und schwefelsaures Zink), wobei eine Umsetzung stattfindet nach der Gleichung:



$$Pb\,Cl_2 + Zn\,SO_4 = Zn\,Cl_2 + Pb\,SO_4.$$

Es kommen auf diese Weise die leicht erhältlichen Zinksulfatlaugen auf indirektem Wege zur Elektrolyse. Durch die Anwendung löslicher Anoden wird die Polspannung auf 1,5 bis 2 Volt herabgedrückt. Bleisulfat und Bleisulfit sind entweder wertvolle Produkte oder können leicht zu Metall regeneriert werden. 24 kg Kohle sollen genügen, um 206 kg Blei aus ihrer Verbindung als schwefelsaures Blei zu reduzieren.

An Stelle von Zinksulfat kann man Schwefelsäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, chromsaure oder phosphorsaure Verbindungen gelöst oder suspendiert verwenden. An Stelle von Chlorzink kann auch essigsaures Zink benutzt werden.

Nach einem anderen Patent[1]) von Hoepfner empfiehlt sich folgende Anordnung. Die Anoden aus Blei oder Kupfer tauchen in eine passende Salzlösung, die Kathoden, bestehend in einem beliebigen Material, werden von einer ähnlichen Salzlösung umspült, welche aber ausser Zink kein diesem gegenüber elektronegativeres Metall enthält. Anoden- und Kathodenraum werden jeder für sich durch ein Diaphragma abgeschlossen, so dass zwischen beiden ein nach allen Seiten vollständig begrenzter dritter Raum entsteht. Dieser wird mit einer Lösung gefüllt, welche einen niederen Lösungsdruck (?) besitzt als die Lösung im Kathodenraum, und welche dazu dient, ein Vermischen der Anoden- und Kathodenflüssigkeit durch Diffusion zu verhindern oder zu erschweren. Ausserdem kommt in diesen dritten Raum eine Hilfskathode. Die Elektrolyse wird bei erhöhter Temperatur ausgeführt. Beim Stromdurchgang wird auf der Hauptkathode Zink abgeschieden, Blei oder Kupfer an den Anoden gelöst. Sollte aus dem Anodenraum gelöstes Blei- oder Kupfersalz in den Zwischenraum hindurchdiffundieren, so werden diese Metalle auf der Hilfskathode niedergeschlagen. Die im Kathodenraum resultierende, ent-

1) Amerik. Patent 669926 vom Jahre 1901.

zinkte Lauge dient zum Auslaugen frischen Erzes und kann nach vorhergehender Reinigung wieder als Kathodenflüssigkeit Verwendung finden.

Hoepfner gibt nicht an, in welcher Weise er sich die Elektroden, hauptsächlich Hilfs- und Hauptkathode verbunden, bezw. geschaltet, denkt. Der Gedanke, eine Hilfskathode einzuführen, ist sicherlich originell, eine andere Frage aber ist die, ob der Gedanke auch theoretisch richtig und praktisch ausführbar ist. Jedenfalls ist die Anordnung nicht so einfacher Natur, als man beim flüchtigen Lesen des Patentes annehmen könnte; die Anordnung bedingt, wenn sie überhaupt möglich sein sollte, komplizierte Nebeneinrichtungen, die ihre Anwendung für den Grossbetrieb ausschliessen dürften.

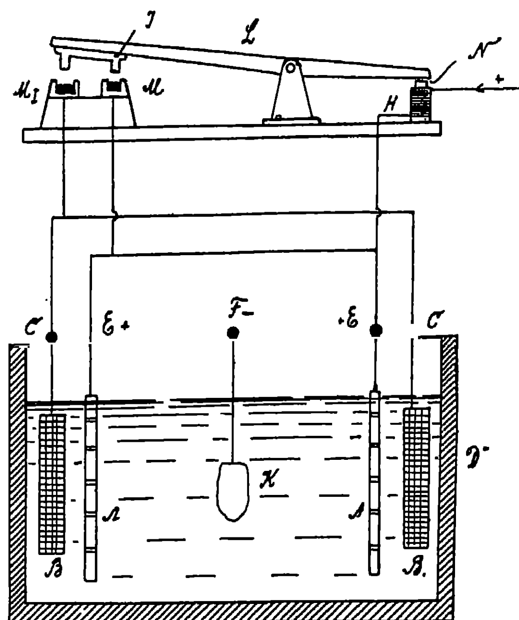


Fig. 8.

Rawson und Heathfield[1]) haben einen Bäderapparat zur elektrolytischen Zinkfällung aus alkalischer Lösung konstruiert. Als Elektrolyt dient zinksaures Natrium. Das im Handel vorkommende Zink ist mit Blei und Eisen verunreinigt, und es ist daher nicht zu empfehlen, dasselbe als Anode zu verwenden, da sich unlösliche Schichten von Eisenoxyd darauf bilden könnten.

Man verwendet als Anode am besten Eisen oder ein anderes unlösliches Metall. Um in dem Elektrolyten das ausgefällte Zink wieder zu ersetzen, werden Taschen *B* (siehe Fig. 8) aus Eisendrahtnetz mit Zink gefüllt und in die Lösung eingehängt. *D* ist ein eiserner Trog mit Cementeinlage, *A*, *A* sind die Anoden aus durch-

1) D. R.-P. Nr. 92244 vom 21. November 1896; Engl. Patent 23097 vom Jahre 1895.

lochtem Eisenblech, welche mit der stromzuführenden Querstange *E* in Verbindung stehen. Die gelochten Anoden *A* gestatten dem bei der Elektrolyse gebildeten Alkali den freien Durchgang zu den Behältern *B*, um neues Zink aufzulösen. Die Behälter *B* sind nicht in steter Verbindung mit den Anoden, sie können jedoch mit denselben in Verbindung gebracht werden, wenn der von der Anode *A* zur Kathode *K* gehende Strom unter eine gewisse Grenze sinkt. Diesem Zweck dienen der Hebel *L* mit der Metallgabel *J* an dem einen und dem Anker *N* an dem anderen Ende, die Quecksilberbehälter *M* und M^I und schliesslich der Elektromagnet *H*.

Was die Erfinder mit ihrem Verfahren eigentlich bezwecken, geht aus der Patentschrift nicht hervor.

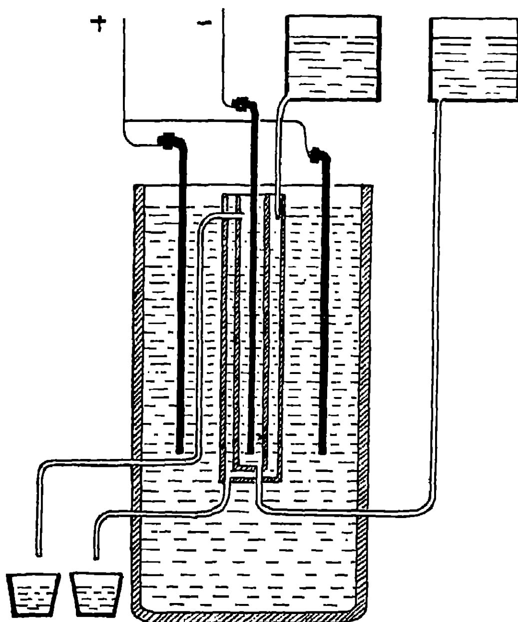


Fig. 9.

Ein dem Verfahren des amerik. Patentes 669 926 sehr ähnliches lässt sich die Société des piles électriques-Paris [1]) schützen. Ebenso wie Hoepfner schaltet sie zwischen die Anoden- und Kathodenzelle einen besonderen dritten Raum, um zu verhindern, dass sich die Lösungen beider Zellen miteinander vermischen können. Diese Funktion der Zwischenzelle wird noch ausserdem unterstützt durch eine starke Circulation der in ihr befindlichen Lauge. Hierdurch wird jede Spur des etwa hindurchdiffundierenden Anodenmetalls sofort mit weggespült. Die Anordnung ist aus vorstehender Fig. 9 ersichtlich. Das ganze Bad ist in fünf einzelne Räume geteilt, von denen der innerste und die beiden äussersten als Elektrodenzellen dienen. Jeder Raum hat seinen besonderen Zu- und Abfluss.

---

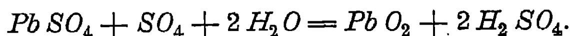
1) D. R.-P. Nr. 118676 vom 24. November 1899.

Es braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden, dass die Einrichtung ziemlich kompliziert ist und mehr für kleine Laboratoriumsversuche als wie für einen Grossbetrieb geeignet erscheint, dass die Anordnung den angestrebten Zweck erfüllen kann, mag dabei nicht bestritten werden.

Das Engl. Patent 9563 vom Jahre 1900 schützt dasselbe Verfahren.

Einen wertvollen Beitrag zur Frage der Elektrolyse mit löslichen Anoden liefert eine Veröffentlichung von Rontschewsky[1]. Die Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie der Technischen Hochschule in Aachen (Borchers). Die Untersuchungen verdienen ein doppeltes Interesse, einmal, weil wir es hier mit positiven Versuchsresultaten zu tun haben im Gegensatz zu vielen patentamtlich geschützten, aber technisch häufig nicht oder doch ungenügend erprobten Vorschlägen, und zweitens weil Rontschewsky neben der Zinkgewinnung gleichzeitig eine Verwertung des Anodenmaterials anstrebt. Als Vorbild hat Rontschewsky in gewissem Sinne jedenfalls das Verfahren von Luckow[2] vor Augen gehabt, nur legt Luckow den Hauptwert auf die Erzeugung eines wertvollen anodischen Produktes (Farbstoff) und vernachlässigt dabei die kathodischen Vorgänge, während für Rontschewsky als erste Bedingung die Herstellung eines guten Zinkniederschlages gilt, und die anodischen Erzeugnisse nur Nebenprodukte sind, welche allerdings verwertet werden sollen.

Rontschewsky benutzt als Anode eine Bleiplatte, als Kathode eine solche aus Zink, als Elektrolyt dient schwach saure Zinksulfatlösung, welcher ein geringerer oder reichlicherer Zusatz eines Salzes beigemengt ist, in Bezug auf dessen Anion Blei löslich ist. Von den hier in Frage kommenden Salzen wählt Rontschewsky das chlorsaure Salz, und zwar chlorsaures Natrium. Während der Elektrolyse soll nun neben der Zersetzung des Zinksulfates auch eine solche des Chlorates stattfinden. Das zuerst frei werdende ClO_3-Ion löst Blei zu chlorsaurem Blei, welches dann wiederum durch den SO_4-Rest zu unlöslichem Bleisulfat umgesetzt wird. Neu hinzutretende SO_4-Anionen wirken auf das Bleisulfat derart ein, dass Bleisuperoxyd entsteht:



$$PbSO_4 + SO_4 + 2\,H_2O = PbO_2 + 2\,H_2SO_4.$$

Diese Reaktionen finden jedoch nur statt, wenn der Gehalt des Elektrolyten an Chlorat ein verhältnismässig geringer ist; ist der

---

1) „Zeitschr. f. Elektrochemie" 1900, 7, S. 21 u. 29.

2) D. R.-P. Nr. 91707 vom 4. Dezember 1894.

Gehalt an chlorsaurem Salz ein zu grosser, so wird bald ein Mangel an SO_4-Ionen eintreten, das Wasser wird teilweise die Rolle des Fällungsmittels übernehmen müssen, so dass ein Niederschlag von Bleihydroxyd entsteht, mehr oder minder verunreinigt mit Bleisulfat. Ausserdem werden aber auch noch reichliche Mengen Bleisalz unausgefällt bleiben, so dass sich metallisches Blei an der Kathode niederschlagen kann. Aus diesem Grunde unterscheidet Rontschewsky zwei Fälle: Elektrolyse von Zinksulfatlösung mit einem geringen Zusatz von Chlorat und Elektrolyse mit grösserem Chloratzusatz, und behandelt dieselben getrennt.

Rontschewsky verwendet Zinksulfatlösungen mit 7,5, 10 und 15 Prozent Gehalt an wasserfreiem Salz, entsprechend 3,03, 4,04 und 6,06 Prozent Gehalt an Zink. Durch einen Vorversuch stellt er zunächst die Möglichkeit fest, eine solche Zinksulfatlösung mit 0,15 Prozent freier Schwefelsäure bei einer Stromdichte von 100 Amp/qm an der Kathode und einer Aufsteigungsgeschwindigkeit des Elektrolyten von 5 cm in der Minute bis zur Temperatur von 30 Grad C. zu elektrolysieren, ohne Schwammbildung zu erhalten.

Für den ersten Fall verwendet Rontschewsky kein Diaphragma. Durch zahlreiche, systematisch durchgeführte Versuche stellt er nun die Bedingungen fest, welche für die Gewinnung des Bleisuperoxyds die günstigsten sind, natürlich mit dem Vorbehalt, dass dadurch der kathodische Prozess nicht nachteilig beeinflusst wird. Er fand, dass die Ausbeute an frei abfallendem Bleisuperoxyd sich verringert mit steigender Konzentration des Elektrolyten und dass sie ferner abhängig ist von der Stromdichte, der Temperatur und dem Gehalt des Elektrolyten an Chlorat. Für dreiprozentige und konzentriertere Zinksulfatlösungen erreicht die Ausbeute an Bleisuperoxyd ein Maximum bei einem Gehalt von 0,75 Prozent Natriumchlorat und 100 Amp/qm Stromdichte, bezogen auf die Anode. Die günstigste Temperatur ist 15 Grad C. Das sind aber Bedingungen, die sich für die Zinkelektrolyse als ebenfalls günstige erweisen.

Das in zehnstündiger Elektrolyse unter obigen Bedingungen erhaltene Zink und Superoxyd wurden analytisch auf ihre Reinheit geprüft. Das Zink erwies sich als absolut bleifrei, das Superoxyd war frei von Bleisulfat. Das Zink schied sich als dichtes Metall von silberweisser Farbe ab, von einer Schönheit, wie sie bei der Elektrolyse chloratfreier Zinksulfatlösungen nicht zu erreichen war, nicht die leiseste Neigung zur Schwammbildung machte sich bemerklich.

Im zweiten Fall, bei der Elektrolyse eines an Chlorat reichen Elektrolyten, ist es begreiflicherweise unter gewöhnlichen Umständen

nicht möglich, einen bleifreien Zinkniederschlag an der Kathode zu erhalten, und ausserdem ist auch das anodische Produkt für eine sofortige Verwendung zu unrein. Von den beiden Übelständen lässt sich der erstere vollständig und der zweite zum grossen Teil beseitigen, wenn man ein Diaphragma anwendet, und das aus der Anode gelöste Blei durch stetigen Zusatz eines Fällungsmittels wieder in unlösliche Form überführt. Dieses unlösliche Bleisalz muss natürlich verwertbar sein. Um einen schwierigen Fall herauszugreifen, sollten die Bedingungen festgestellt werden, unter denen die Gewinnung von Bleichromat neben der Zinkelektrolyse möglich ist. In diesem Falle circulieren natürlich an den Anoden und Kathoden völlig verschiedene Flüssigkeiten als Elektrolyt. In der Kathodenzelle fliesst eine Zinksulfatlösung mit 3,03 Prozent Zink und 0,15 Prozent freier Schwefelsäure, an der Anode eine siebenprozentige Natriumchloratlösung.

Die Versuche werden nun in ähnlicher Weise durchgeführt wie in Fall 1. Die Stromdichte an der Anode ist 50 Amp/qm, diejenige an der Kathode 100 Amp/qm, die Klemmenspannung beträgt 4,5 Volt, die Temperatur 15 Grad C.

Nach lang andauernden Versuchen konnten im Kathodenraum weder Chromsäure noch Chlorsäure, noch deren Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden. Das Zink hatte sich als dichter, heller Niederschlag an der Kathode abgeschieden und war vollständig bleifrei.

Der an der Anode erhaltene Niederschlag von chromsaurem Blei war von ausserordentlicher Feinheit und feurig orangegelber Farbe. Er war allerdings durch geringe Mengen (10 Prozent) von Bleisulfat verunreinigt, jedoch dürfte dieser Umstand seiner Anwendung als Anstrichfarbe kaum hinderlich entgegentreten.

Nach den Ausführungen von Rontschewsky ist zu schliessen, dass unter den von ihm ausfindig gemachten Bedingungen die Zinkelektrolyse mit löslichen Anoden möglich und mit Erfolg ausführbar ist. Auffallend ist die verhältnismässig hohe Badspannung.

In dieses Kapitel gehören noch einige Verfahren anderer Erfinder, wie z. B. die von Ashcroft vorgeschlagenen Prozesse zur Nutzbarmachung von gemischten Erzen. Aus schon angegebenen Gründen sollen dieselben an anderer Stelle besprochen werden.

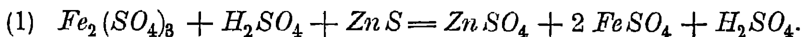
2. Verwendung eines Elektrolyten an der Anode, welcher mit dem Anion leicht in eine neue Verbindung übergeht.

Den Übergang zu diesem Verfahren von dem Verfahren mit löslichen Anoden bildet gewissermassen schon das D. R.-P. Nr. 104110, denn nach ihm soll sich das anodische Chlor der Fällungszelle mit

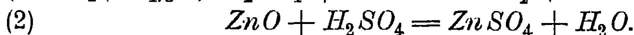
eben ausgefälltem metallischen Eisen zu Eisenchlorid vereinigen, um so die anodische Arbeit der Fällungszelle nutzbar zu machen.

In erster Linie ist hier ein Verfahren von Siemens & Halske anzuführen[1]). Der Prozess behandelt die elektrolytische Gewinnung von Kupfer und Zink. Soweit er sich auf die Herstellung von Zink bezieht, möge er in folgendem kurz angeführt werden.

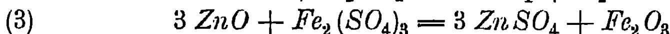
Die Zinkerze werden schwach geröstet und dann mit Eisenoxydsulfatlösung, welche freie Schwefelsäure hält, gelaugt. Es können hierbei beispielsweise folgende Reaktionen vor sich gehen:



(1) $Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + ZnS = ZnSO_4 + 2\,FeSO_4 + H_2SO_4.$



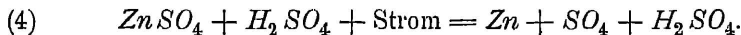
(2) $ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O.$



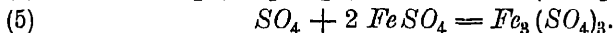
(3) $3\,ZnO + Fe_2(SO_4)_3 = 3\,ZnSO_4 + Fe_2O_3$

u. s. w.

Nach Entfernung der unlöslichen Bestandteile resultiert ein Lösungsgemisch, welches in der Hauptsache aus Zinksulfat und Eisenoxydulsulfat besteht. Diese Laugen werden der Elektrolyse unterzogen, und es sollen nun folgende Reaktionen stattfinden:



(4) $ZnSO_4 + H_2SO_4 + \text{Strom} = Zn + SO_4 + H_2SO_4.$



(5) $SO_4 + 2\,FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3.$

Es wird also metallisches Zink gewonnen, während die zum Laugen des Erzes verwendete Eisenoxydsulfatlösung zurückgebildet wird.

Der Elektrolyt circuliert zunächst durch sämtliche Kathodenzellen der Reihe nach, und folgend durch sämtliche Anodenzellen. Aus der letzten Anodenzelle austretend geht er in die Laugerei zurück. Zwecks leichter und bequemer Circulation des Elektrolyten sind die Bäder in treppenförmig aufsteigender Reihe angeordnet. Anoden und Kathoden sind durch Membranen getrennt.

Das Verfahren hatte keinen Erfolg. „Dingl. polyt. Journal“[2]) schreibt darüber: Leider hat sich dieses theoretisch ausgezeichnet begründete Verfahren nicht bewährt. Das an den Kathoden niedergeschlagene Zink war stets eisenhaltig. Bei der bedeutenden Stromdichte, die die Ausscheidung des Zinks bekanntlich erfordert, erleidet das in reichlichen Mengen vorhandene Eisensalz schon eine teilweise Zersetzung u. s. w.

Heute weiss man, dass es unmöglich ist, einen guten elektrolytischen Zinkniederschlag aus einer Lauge zu erhalten, welche Eisenoxydulsulfat enthält, das Zink wird nicht nur eisenhaltig, es wird

---

1) D. R.-P. Nr. 42243 vom 14. September 1886.

2) „Dingl. polyt. Journ.“, Bd. 288, S. 262.

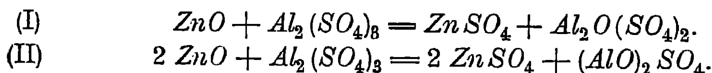
auch schwarz und schwammig, bis schliesslich der ganze elektrolytische Prozess versagt.

Auch die Laugerei scheint Schwierigkeiten gemacht zu haben. Zum Auslaugen des Erzes dient eine besonders konstruierte Vorrichtung [1]). Das fein gepulverte Erz wird in einen langen, rinnenförmigen Apparat gebracht, welcher mit Rührwerken versehen ist. Durch diese wird das Pulver in der Flüssigkeit suspendiert erhalten, so dass es mit derselben die ganze Rinne kontinuierlich in langsamem Strom durchlaufen muss. Eine in der Rinne liegende Dampfschlange ermöglicht es, das Auslaugen auch unter Erwärmen vorzunehmen.

Es ist anzunehmen, dass sich Siemens & Halske durch diese beiden Patente in der Hauptsache ihr Kupferverfahren schützen wollten, und dass sie diesen Schutz gewissermassen nur nebenbei auf die Zinkgewinnung auszudehnen suchten.

Ein weiteres, theoretisch recht interessantes Verfahren von Siemens & Halske stammt aus dem Jahre 1896 [2]).

Die eventuell gerösteten zinkoxydhaltigen Materialien werden mit neutralem schwefelsauren Aluminium $[Al_2(SO_4)_3 + 18 H_2O]$ behandelt. An die Stelle der schwefelsauren Tonerde kann auch eine andere künstliche oder natürliche Verbindung treten, welche die $Al_2(SO_4)_3$-Gruppe enthält, wie die Alaune [z. B. K_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$]. Man laugt das Erz in der Wärme unter Rühren mit einer Lösung, welche zweckmässig im Liter 100 bis 150 g $Al_2(SO_4)_3 + 18 H_2O$ enthält. Das Zinkoxyd geht in Lösung, während zugleich das neutrale Aluminiumsalz in das zweifach bezw. dreifach basische Salz übergeht. Die Reaktionen vollziehen sich nach folgenden Gleichungen:



(I) $$ZnO + Al_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + Al_2O(SO_4)_2.$$
(II) $$2\,ZnO + Al_2(SO_4)_3 = 2\,ZnSO_4 + (AlO)_2SO_4.$$

Die so erhaltene Lauge geht zur Elektrolyse. Man elektrolysiert unter Benutzung unlöslicher Anoden. Die Badspannung beträgt etwa 3 Volt. An der Kathode scheidet sich Zink ab, an der Anode wird Sauerstoff frei von grosser Reinheit, so dass er verwertet werden kann. Freie Säure kann sich nicht bilden, da das abgeschiedene SO_4-Atom zur Rückbildung des neutralen Aluminiumsalzes aufgebraucht wird:



$$ZnSO_4 + Al_2O(SO_4)_2 = Zn + Al_2(SO_4)_3 + O.$$

1) D. R.-P. Nr. 48959 vom 14. September 1886; Zusatzpatent zu Nr. 42243.
2) D. R.-P. Nr. 88202 vom 1. Juni 1896; Engl. Patent 1575 vom Jahre 1896

Die abfliessende Bäderlauge kann zum Auslaugen neuen Materiales Verwendung finden. Die Anwendung eines Diaphragmas ist unnötig.

Siemens & Halske suchen durch ihre Einrichtung hauptsächlich dem Entstehen von freier Schwefelsäure entgegen zu arbeiten. Dass durch die Rückbildung des neutralen Aluminiumsulfates aber gleichzeitig Arbeit geleistet wird, ersieht man schon an der geringen Spannung von 3 Volt.

Über eine praktische Verwendung des Verfahrens ist mir nichts bekannt geworden.

Nach Lange und Kosmann ist schwefelsaures Zink als Elektrolyt nicht empfehlenswert; das bis jetzt daraus hergestellte Elektrolytzink sei immer unbrauchbar gewesen. Nach ihrer Ansicht dürfte der Grund für diesen Umstand in der Atomgruppierung (?) bei der Sulfatelektrolyse zu suchen sein, sowie auch in der eigenartigen Wirkung des bei diesem Prozess aus dem Zinkoxyd frei werdenden Sauerstoffes dem Zink gegenüber. Die Erfinder verwenden daher eine Lösung von schwefligsaurem Zink als Elektrolyt. Zur Herstellung der Lauge wird das Zinkerz unter Einmengung von Kohle geröstet und darauf gemahlen. Das Mahlgut wird in rotierenden Trommeln mit Wasser und schwefliger Säure (Röstgasen) behandelt, die abgezogene Lösung von schwefligsaurem Zink wird elektrolysiert, eventuell unter Einleiten von schwefliger Säure. Man erhält bei der Elektrolyse metallisches Zink und Schwefelsäure. Dieser Vorgang findet auch statt, wenn man andere Zinksalze in Gegenwart von freier schwefliger Säure, gleichviel, ob in flüssigem oder gasförmigem Zustande mittels Elektrolyse zerlegt.

Das in diesem Falle frei werdende Anion SO_3 soll sich also direkt mit Wasser zu Schwefelsäure umsetzen. Durch diesen Vorgang würde natürlich auch Arbeit geleistet und die Spannung ermässigt werden, wenn auch die Erfinder diesen Umstand nicht besonders hervorheben. Ihnen erscheint die Anordnung besonders geeignet zur Erzielung eines guten Zinkniederschlages, weil ein Auftreten von freiem Sauerstoff unmöglich gemacht worden ist.

Die Bildung von freier Säure und somit das stetige Anreichern des Elektrolyten an solcher wird aber durch das Verfahren nicht beeinträchtigt. Nach der Ansicht vieler Forscher ist es jedoch gerade der letztere Umstand und nicht das Auftreten von freiem Sauerstoff, welcher bei der Zinksulfat-Elektrolyse lästig wird. Sodann ist das schwefligsaure Zink im Wasser bekanntlich sehr schwer löslich, mehr löslich nur in Wasser, welches freie schweflige Säure enthält. Aus diesem Grunde wollen Lange und Kosmann jedenfalls auch während

der Elektrolyse schweflige Säure in die Bäder einleiten. Dieses Vornehmen dürfte aber nicht geringen technischen Schwierigkeiten begegnen.

Ein Verfahren, welches sich vor den anderen dadurch auszeichnet, dass eine Quecksilberkathode zur Verwendung kommt, stammt von Squire und Curie[1]). Die Erfinder benutzten als Elektrolyt eine alkalische Lösung von Zinkoxyd. Das ausgeschiedene Zink bildet mit dem Quecksilber ein Amalgam, aus welchem nachträglich das Quecksilber durch Abdestillieren entfernt wird, um reines Zink zu erhalten. Der Prozess kann erleichtert werden, indem man als Anode oder an derselben eine Substanz verwendet, welche sich mit dem frei werdenden Sauerstoff vereinigen kann.

Das Verfahren ist theoretisch nicht ohne Interesse, infolge von Verlusten an Quecksilber aber wahrscheinlich zu teuer.

Shenn[2]) hat denselben Prozess später noch einmal erfunden.

Ein weiteres, hierher gehöriges Verfahren bringt Coehn[3]). Als Elektrolyt benutzt man ein schwefelsaures Salz. Die an der Anode frei werdende Energie wird verwertet dadurch, dass man als Anoden formierte Akkumulatorenplatten benutzt. Die Platte wird auf diese Weise geladen, sodann ausgehoben und in ein Bad mit Schwefelsäure als Elektrolyten und Kohle als Anode eingesetzt. Man erhält so ein Element, von denen zwei genügen zur weiteren Zersetzung von Zinksulfat unter Benutzung von Akkumulatorenplatten als Anoden. Bei dieser Zersetzung werden diese Platten natürlich ebenfalls wieder geladen, und es reduziert sich die von der Maschine zu leistende Arbeit lediglich auf die Deckung jenes Kraftverlustes — wenn man es so nennen kann — welcher an der sich polarisierenden, negativen Akkumulatorplatte stattfindet. Diese Polarisation kann sowohl durch Bewegung wie durch Erwärmung der Schwefelsäure vermittelst am Boden ruhender Röhren auf ein geringes Mass herabgesetzt werden.

Das Verfahren hat keine Anwendung gefunden und scheiterte wahrscheinlich daran, dass die Kohlen-Blei-Elemente nicht in gehoffter Weise funktionierten. Ausserdem hat man bei diesem Prozess mit erheblichen technischen Schwierigkeiten zu rechnen.

II. Elektrolyse unter Verwendung unlöslicher Anoden.

Beim Elektrolysieren mit unlöslichen Anoden geht der Vorteil der Nutzbarmachung der anodischen Arbeit natürlich verloren, und wir haben hier immer mit einer höheren Klemmenspannung am Bad

---

1) Engl. Patent 12249 vom Jahre 1886.
2) Amerik. Patent 678816.
3) D. R.-P. Nr. 79237 vom 1. Juli 1893.

zu rechnen, als sie unter sonst gleichen Verhältnissen bei Verwendung von löslichen Anoden sein würde; dagegen bietet diese Art der Elektrolyse neben anderen Vorteilen besonders auch den, dass man während des Betriebes den Elektrolyten verhältnismässig lange rein und frei von fremden Beimengungen erhalten kann, was bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden bekanntlich nicht der Fall ist.

In der Zinkelektrolyse werden als unlösliches Anodenmaterial hauptsächlich Kohle und Blei verwendet, ausnahmsweise auch andere Materialien, wie Platin und Eisen. Für die Wahl der negativen Elektroden sowie des Elektrolyten ist es natürlich gleichgültig, ob man mit löslichen oder unlöslichen Anoden arbeitet, und gelten hier dieselben Bedingungen wie oben.

Unter den ersten Patenten dieser Art sind die schon besprochenen Patente von Luckow[1]) und Létrange[2]) anzuführen. Beide Erfinder haben ihre Prozesse so gestaltet, dass sie je nach den Verhältnissen mit löslichen oder unlöslichen Anoden arbeiten können.

Als nächstes folgt das Verfahren von Lambotte-Doucet und dasjenige von Kiliani[3]), auf welche wir später zurückkommen wollen.

Der Engländer Watt, dessen wir schon bei der elektrolytischen Zinkraffination gedachten, versuchte sich auch mit der eigentlichen Elektrolyse. Er hatte gefunden, dass das anfänglich als Elektrolyt benutzte Zinksulfat unvorteilhaft sei, und verwendete nun essigsaure Lösungen. Als Anoden dienen ihm Platten von Kohle, Platin oder einem anderen unlöslichen Material. Bleihaltige Abfälle[4]) löst man erst in Essigsäure und fällt dann das mit in Lösung gegangene Blei durch Zink aus. Die Lösung wird auf ein spezifisches Gewicht von 1,13 gebracht. Blende wird fein gemahlen, geröstet und zunächst mit einer 15prozentigen Essigsäure behandelt. Diese löst sämtliches Zink und Blei auf, das Blei wird wiederum mit Zink ausgefällt. Der Rückstand wird schliesslich noch mit Schwefelsäure ausgelaugt. Zinkspat braucht nicht calciniert zu werden, die aus den Bädern abfliessende Säure genügt zur Auflösung neuen Erzes, wenn man tüchtig schüttelt.

Unter dieser aus den Bädern abfliessenden Säure kann natürlich keineswegs Essigsäure zu verstehen sein, sondern wahrscheinlich Schwefelsäure. Auch aus anderen Angaben geht hervor, dass Watt

---

1) D. R.-P. Nr. 14256.
2) D. R.-P. Nr. 21775.
3) D. R.-P. Nr. 29900 vom 11. März 1884.
4) „El. Eng. London", Bd. 8, S. 427, 474.

mit schwefelsaurer Lösung arbeitete, der er nur eine gewisse Menge Essigsäure zusetzte. Diese Essigsäure wurde durch den elektrolytischen Prozess natürlich zerstört, was nicht gerade zur Verbilligung des Verfahrens beiträgt.

Lake[1]), beziehentlich Stepanow[2]) erblicken die grösste Schwierigkeit bei der Elektrolyse von Zinksulfat in der anodischen Säurebildung, welche es veranlasst, dass man in der Ampère-Stunde nur etwa 0,7 bis 0,8 g Zink erhält. Man vermeidet die schädliche Einwirkung der Schwefelsäure durch Einsetzen von Diaphragmen aus Pergamentpapier zwischen Anoden- und Kathodenzelle. Die Membranen werden durch Doppelrahmen aus Holz gehalten. Gleichzeitig wird durch diese Massregel der Wasserzersetzung Einhalt getan. Die Elektrolyte circulieren gesondert, fliessen aber nach ihrem Austritt aus dem Bad in ein gemeinsames Reservoir, um hier durch calciniertes Erz neutralisiert zu werden.

Schädlich ist ferner die Bildung von Zacken. Diese lässt sich vermeiden dadurch, dass man die Kathodenplatten abrundet. Um dies zu erleichtern, macht man sie etwa 6 mm dick. Die Kathoden bestehen aus Aluminium oder Silber (!).

Das elektrolytische Bad ist derart kompakt, dass es bei einem Inhalt von $^1/_8$ cbm etwa 15 kg Zink pro Tag bei 600 Amp. und 3 Volt liefern kann.

Das Patent bringt ausser der Verwendung von 6 mm dicken Silberkathoden nichts Neues. Membranen aus Pergamentpapier dürften sich im Grossbetrieb kaum bewähren, wenigstens hat man in der Kupferelektrolyse damit keineswegs günstige Erfahrungen gemacht.

Einen Elektrolyten wesentlich anderer Zusammensetzung benutzt Kiliani-München[3]). Kiliani ist der erste, der mit einem alkalischen Elektrolyten zu arbeiten suchte. Zinkhaltige Materialien, wie Zinkoxyd, Galmei, Zinkaschen, Ofenbrüche u. s. w. werden in Holzbottichen, die mit Blei ausgeschlagen sind, mit einem Gemisch von kohlensaurem Ammonium und Ammoniak bis zur Sättigung der Laugen mit Zink digeriert. Nach dem Filtrieren geht die Lauge in die Elektrolysiergefässe. Bei zinkarmen Materialien würde man bei diesem Laugeprozess beträchtliche Ammoniakverluste haben[4]). Um diese zu

1) Engl. Patent 22710 vom Jahre 1900.

2) Russisches Privileg 2815 vom 19. Januar 1898.

3) D. R.-P. Nr. 29900 vom 11. März 1884.

4) Vergl. hierzu Junghann, „Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate“, Bd. 15, S. 238.

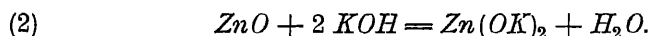
vermeiden, sucht man das Zink zunächst durch ein billigeres Extraktionsmittel, wie z. B. Chlorcalcium, zu gewinnen, um es dann in Zinkoxyd überzuführen und wieder mit Ammoniak aufzunehmen. So wurde auch aus schwefelsaurem Zink und Chlorzink (aus ersterem nach vorheriger Abscheidung der Schwefelsäure mit Chlorcalcium) das Zink mit Ätzkalk gefällt, der Niederschlag von Chlorcalcium möglichst befreit und das restierende Zinkoxyd in ammoniakalischen Laugen gelöst. Zinkblende muss vorher geröstet werden. Sämtliche Kästen und Reservoire wie auch die Elektrolysiergefässe müssen bedeckt und luftdicht abgeschlossen gehalten werden, um Verluste an Ammoniak zu vermeiden.

Dieser Umstand hat Kiliani jedenfalls wohl auch veranlasst, ausser ammoniakalischen Flüssigkeiten noch Kalilauge und Natronlauge [1]) als Lösungsmittel hinzuzuziehen. Der chemische Vorgang beim Laugen ist natürlich derselbe: Im ersteren Falle haben wir:



(1) $$ZnO + 2\,NH_4OH = Zn(ONH_4)_2 + H_2O,$$

im zweiten:



(2) $$ZnO + 2\,KOH = Zn(OK)_2 + H_2O.$$

Als Kathoden dienen Zinkbleche, als Anoden Eisenbleche. An den Kathoden scheidet sich Zink von grosser Reinheit ab, welches bei grossen Stromdichten kristallinisch, bei geringeren mattgrau ist. Bei zu grossen Stromdichten tritt Wasserstoffentwicklung, begleitet von Schwammbildung, auf. An der Anode wird Sauerstoff abgeschieden. Die abfliessende entzinkte Lauge kann wieder Verwendung finden zur Auflösung neuen Materiales.

Kiliani erblickt in der Anwendung seines Verfahrens verschiedene Vorteile. So erlaubt es die Anwendung von Eisenanoden, da Eisen nicht angegriffen wird, solange im Bad nicht zu grosse Mengen von Chlorammonium vorhanden sind.

Bei den übrigen Verfahren ist man nach seiner Ansicht auf Kohlenanoden angewiesen, von denen sich die künstlichen als wenig haltbar erweisen und ausserdem teuer sind, die natürlichen aber namentlich in der Herstellung guter Kontakte Schwierigkeiten bereiten. (Dieser Übelstand ist inzwischen behoben, wie wir weiter unten sehen werden. D. V.) Ferner ist ein Auftreten von freier Säure wie bei der Sulfatelektrolyse ausgeschlossen, der Elektrolyt kann infolgedessen weiter entzinkt werden und langsam circulieren, und schliesslich kann man mit niederen Stromdichten arbeiten, was gleichzeitig eine niedere Spannung an den Bädern bedingt.

---

1) D. R.-P. Nr. 32864 vom 19. August 1884; Zusatz zu Nr. 29900.

Bei der Beurteilung der Kilianischen Patente darf man nicht vergessen, dass dieselben aus dem Jahre 1884 datieren, also aus einer Zeit, in welcher sich die technische Elektrochemie noch in ihrem ersten Anfangsstadium befand. Kiliani empfiehlt das Arbeiten mit niederen Stromdichten, aber meines Erachtens nur deshalb, weil er wahrscheinlich die Erfahrung gemacht hatte, dass seine geringprozentigen Laugen eine hohe Stromdichte nicht vertragen. Der Vorteil der geringeren Spannung wird reichlich aufgehoben durch den Umstand, dass bei niederen Stromdichten entsprechend mehr elektrolytische Bäder notwendig sind, und der Verschleiss an diesen meist recht kostspieligen Apparaten sich unverhältnismässig steigert.

Verfasser fand bei seinen Versuchen, dass es schon grosse Mühe erfordert, auf chemischem Wege alkalische Zinklaugen mit mehr als 1 Prozent Zink herzustellen, zumal wenn das auszulaugende Material vorher höheren Temperaturen ausgesetzt war, wie dies doch vielfach der Fall sein wird.

Neuere Untersuchungen von Hantzsch[1]) und Rubenbauer[2]) lassen es überhaupt als wenig wahrscheinlich erscheinen, dass man diese alkalischen Zinklösungen als chemische Verbindungen ansprechen darf. Durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit konnte Hantzsch feststellen, dass zinkhaltige Anionen in solchen Lösungen nur in sehr geringer Anzahl vorhanden sein können, woraus man schliessen darf, dass die weitaus überwiegende Menge des Zinkhydrats in kolloidaler Form vorhanden ist. Es schliesst dies natürlich nicht aus, dass solche Lösungen elektrolysierbar sind, wie wir beispielsweise an den komplexen Silbersalzen sehen.

Rubenbauer[2]) fand, dass für eine bestimmte Temperatur und für eine bestimmte Konzentration der Lauge auch nur eine bestimmte Menge von Zinkhydroxyd dauernd in Lösung gehalten werden könne. Es ist also bei der Elektrolyse stets ein von diesen Faktoren abhängiges Verhältnis zwischen Alkali und Zinkhydroxyd einzuhalten.

Amberg widmete dieser Materie ebenfalls seine Aufmerksamkeit und studierte das Verhalten alkalischer Zinklösungen in Bezug auf elektroanalytische Zwecke. In einer recht interessanten Arbeit[3]) berichtet er, dass bei Stromdichten von 10 bis 50 Amp/qm und 20 Grad C. das Verhältnis der Molekülzahlen Kalium zu Zink $\frac{m_1}{m_2}$

1) „Zeitschr. f. anorg. Chemie" 30, S. 289.
2) Daselbst 39, S. 331.
3) „Berichte der Deutsch. chem. Ges." 36, S. 2489.

gleich mindestens 45 zu nehmen sei. Dabei ist vorausgesetzt, dass der Elektrolyt nur aus Kalilauge und Zink besteht, und dass das spez. Gewicht der Lauge nicht unter 1,05 sinkt. Enthält der Elektrolyt noch andere Körper — wie dies beispielsweise beim Neutralisieren eines mineralsauren Zinksalzes mit Kalilauge eintreten wird — so wächst das Molekularverhältnis in mehr als proportionalem Grade.

Bei Einhaltung der richtigen Bedingungen konnte Amberg allerdings gleichmässige und festhaftende Niederschläge erzielen. Aus den erhaltenen Versuchsresultaten zieht er neben anderen folgende Schlussfolgerung:

1. Die elektroanalytische Fällung von Zink aus alkalischen Lösungen ist ohne jeden Zusatz anderer Elektrolyte möglich.

2. Die Fällung bedarf keiner ständigen Aufsicht, wenn man auf 0,5 g Zink 40 g Ätzkali bei einem Gesamtvolumen von 150 ccm anwendet, die Lösung 60 bis 70 Grad warm mit 3,0 bis 3,1 Volt beschickt und die Stromdichte nach der Abkühlung von 150 auf etwa 50 Amp/qm verringert.

Aus den Arbeiten von Amberg geht unzweifelhaft hervor, dass bei der elektrolytischen Zersetzung alkalischer Zinksalze ein guter Niederschlag nur zu erhalten ist, wenn man für einen sehr grossen Überschuss an Alkali sorgt. Dieser Umstand muss natürlich eine technische Ausführung des Verfahrens ausserordentlich erschweren und verteuern.

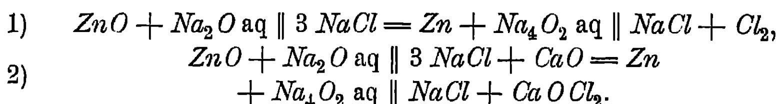
Über eine technische Verwertung des Prozesses Kiliani ist mir nichts bekannt geworden.

C. Hoepfner[1]) empfiehlt ebenfalls die Verwendung von Zinkat als Elektrolyt unter gewissen Umständen. Arme oxydische Zink- und Bleierze werden gemahlen und mit Alkalilauge behandelt, wodurch Zinkoxyd und Bleioxyd in Lösung gehen. Das Blei wird durch Zinkstaub ausgefällt und die Lauge elektrolysiert. Da bei den grossen Mengen vorhandener Gangart Verluste an Alkali nicht zu vermeiden sind, so muss man bei der Elektrolyse auf Gewinnung von Nebenprodukten bedacht sein, um das Verfahren rentabel zu gestalten. Dies geschieht, indem eine Doppelmembrane eingeführt wird, derart, dass zwischen Anoden- und Kathodenzelle ein dritter besonderer Raum entsteht. An den Kathoden circuliert das Alkalizinkat, zwischen den beiden Membranen eine Lösung von kohlensaurem Natrium (kohlensaurem Kalium) und an der Anode eine beliebige Chloridlösung mit Alkalichlorid, z. B. Carnallitlaugen

1) D. R.-P. Nr. 62946 vom 14. Januar 1891.

oder Endlaugen des Sodaprozesses. Unter diesen Umständen wird der Alkaligehalt an den Kathoden vermehrt, während gleichzeitig an den Anoden eine Bildung von freiem Chlor eintritt, sowie eine solche von Chlorsauerstoffsalzen infolge der von den Kathoden ausgehenden Diffusion von Alkali, resp. Alkalikarbonat. Das freie Chlor wird in sachgemässer Weise aufgefangen und nutzbar gemacht. Dem schon von Ch. Watt im Jahre 1851 angegebenen Beispiel folgend kann man das Auftreten von freiem Chlor an den Anoden auch ganz vermeiden, indem man durch Zuführen von Alkali oder alkalischen Erden zur Anode Chlorsauerstoffsalze, insonderheit Chlorat erzeugt. Die Chloratbildung erfolgt schnell bei höherer Temperatur, bei niederer nur in Gegenwart von überschüssigem Chlor. An Stelle von alkalischen Erden kann man auch Galmei oder Zinkoxyd zur Erzeugung von Chlorzink verwenden.

Die chemischen Reaktionen verlaufen nach nachstehenden Gleichungen:



1) $ZnO + Na_2O \text{ aq} \parallel 3\, NaCl = Zn + Na_4O_2 \text{ aq} \parallel NaCl + Cl_2,$

2) $ZnO + Na_2O \text{ aq} \parallel 3\, NaCl + CaO = Zn + Na_4O_2 \text{ aq} \parallel NaCl + CaOCl_2.$

Das Verfahren ist meines Wissens nicht in Anwendung gekommen.

Fast genau in derselben Weise wie Kiliani stellen Burghardt und Rigg[1]) ihren Elektrolyten her. Reine Zinkerze oder kupferhaltige Zinkerze werden totgeröstet und dann gemahlen. Das Mahlgut wird in Rührwerken ausgelaugt mit kohlensaurem Ammonium, saurem kohlensauren Ammonium, mit einem Gemisch von beiden Salzen oder schliesslich mit Ammoniak. Während des Löseprozesses wie bei der späteren Elektrolyse wird die Lauge mit Paraffinlösung oder einer ähnlichen Substanz zur Vermeidung von Ammoniakverlusten bedeckt gehalten. Beim Laugen geht nur Zink, Kupfer und etwas Eisen in Lösung. Ammoniumhydroxyd hat die Eigenschaft, kleine Mengen Eisenoxyd in Lösung zu halten, welches bei der späteren Elektrolyse nachteilig wirkt, als namentlich auch das Zink damit verunreinigt wird, ferner verursacht es Schwammbildung und macht das Zink leicht löslich in seinem eigenen Elektrolyten. Man fällt das Eisen mit Zinnoxydhydrat bei 40 Grad C.; in wenigen Stunden ist die Fällung beendet, die geklärte Lauge wird abgehebert und kann, wenn kupferfrei, elektrolysiert werden. Das Gemisch von

---

1) D. R.-P. Nr. 91124 vom 28. Mai 1896; Engl. Patent 22732 vom 10. Oktober 1896; 19934 vom 26. September 1896.

Zinnoxydhydrat und Eisenoxydhydrat wäscht man mit verdünnter Schwefelsäure aus zur Wiedergewinnung des überschüssig aufgewendeten Fällungsmittels. Hält die Zinklauge noch Kupfer, so wird dasselbe durch Zinkplatten oder besser durch gekuppelte Platten von Zink und Zinn als reines Metall von schöner Farbe ausgeschieden.

Die entkupferte Lauge geht zur Elektrolyse. Dieselbe wird bei 50 Grad C. unter Verwendung von Zinkplatten als Kathoden und Blei, Zinn oder anderem unlöslichen Material als Anoden ausgeführt.

Man erhält metallisches Zink von schöner Form am negativen und Sauerstoff frei von Wasserstoff (ausgenommen wenn mit Ammoniak gelaugt wurde, in welchem Falle sich kein Sauerstoff abscheidet) am positiven Pol.

Burghardt und Rigg legen grossen Wert auf die Erhaltung eines eisenfreien Zinks. Ob das Zink bei ihrem Verfahren aber auch zinnfrei ausfällt, möchte bezweifelt werden. Wenn man in Lösung befindliche Salze von Eisen oder Kupfer mit Zinnsalz, resp. metallischem Zinn fällt, so kann dies nur geschehen, indem Zinn seinerseits dafür in Lösung geht. Da nun aber Zinn bedeutend elektronegativer ist als Zink, so wird sich kaum vermeiden lassen, dass aus einer zinnhaltigen Zinklösung Zinn vor oder gleichzeitig mit dem Zink fällt.

In gleicher Weise wie Hoepfner benutzten zinksaures Natron als Elektrolyt nur an der Kathode Frank[1]), resp. Dieffenbach[2]). Die beiden Patente decken sich vollkommen, sind also ersichtlich desselben Ursprunges. Die Erfinder schalten zwischen Anoden- und Kathodenraum ebenfalls eine Zwischenzelle ein. An der Kathode fliesst, wie schon erwähnt, eine Lösung von Zinkoxyd in Natronlauge, an der Anode und in der Zwischenzelle schwefelsaures Natrium. Neben metallischem Zink an der Kathode soll in dem Zwischenraum Natronlauge gewonnen werden. Die Theorie ist diese: Bei der Elektrolyse von Alkalisalzen mit Diaphragma kann man im Kathodenraum eine Lauge mit höchstens 10 bis 12 Prorent freiem Alkali erzeugen, von da ab bildet sich das Alkali nur im Anodenraum und wird dort durch die Säure fortwährend wieder neutralisiert. Da nun in diesem Falle schon 18 bis 20 Prozent Alkali an der Kathode (zur Lösung des Zinkoxyds) vorhanden sind, so kann kein Wachsen an Alkali an der Kathode stattfinden, es wird alles im Anodenraum gebildet, wo es sich mit den anodischen Produkten verbindet. Fügt man aber zwischen Anoden- und Kathodenzelle einen dritten Raum ein, so

1) D. R.-P. Nr. 95720 vom 27. August 1895.
2) Engl. Patent 25804 vom Jahre 1896.

erfolgt die Alkalibildung in diesem. Zweckmässig lässt man den Gehalt an Alkali nur auf 4 bis 5 Prozent anwachsen, da bei höheren Gehalten die Stromausbeute eine ungünstigere wird. Die Lauge muss dann entfernt und durch neue ersetzt werden. Hat man aber bei der Beschickung eine bei 30 bis 40 Grad C. gesättigte Natriumsulfatlösung gewählt, so kristallisiert nachträglich soviel Natriumsulfat ($Na_2 SO_4$ + 10 aq) aus, dass der Gehalt an Natriumhydroxyd in der Mutterlauge ungefähr auf das Doppelte steigt. Das in der Mutterlauge noch verbliebene Natriumsulfat muss durch Eindampfen oder Abkühlen entfernt werden, was keine Schwierigkeiten bereitet.

An Stelle der Sulfate der Alkalien kann man im Zwischenraum auch die Chloride derselben verwenden.

Die Anodenlauge muss regelmässig circulieren. Die gebildete Säure wird ausserhalb des Bades mit Calciumhydroxyd abgestumpft.

Es ist dem Verfasser unbekannt, ob dieser Prozess eine praktische Erprobung erfahren hat. Peters[1]) vermutet, dass auf den Zinkwerken Duisburg nach diesem Verfahren gearbeitet worden sei, wo es sich aber als zu teuer erwiesen habe und infolgedessen aufgegeben wurde. Dass in Duisburg für einige Zeit elektrolytisches Zink von guter Beschaffenheit erzeugt wurde, und dass die technische Leitung dieses Betriebes hauptsächlich in den Händen von Dieffenbach lag, geht auch aus anderen Nachrichten hervor[2]), trotzdem möchte Verfasser aus gewissen Gründen bezweifeln, dass daselbst nach dem vorbeschriebenen Verfahren gearbeitet wurde.

Es würden sich hier anschliessen die Patente, welche eine Verarbeitung von Chlorzinklösung bezwecken. Sie sollen später zusammen mit dem Verfahren von Hoepfner behandelt werden.

Wir hatten schon an anderer Stelle Gelegenheit, zu erwähnen, dass eine der Hauptschwierigkeiten, welche sich der erfolgreichen Durchführung der Zinkelektrolyse entgegenstellen, darin zu suchen ist, dass das Zink unter bestimmten Verhältnissen grosse Neigung hat, sich in schwammiger Form abzuscheiden. Man hat diesen Übelstand durch die verschiedentlichsten Gegenmittel abzuhelfen gesucht. Die Erfahrung hat gelehrt, dass neben anderen ein Hauptererfordernis für einen normalen Gang der Elektrolyse die Anwendung einer möglichst reinen Lauge ist. In folgendem wollen wir uns daher mit einigen Vorschlägen zur Laugenreinigung beschäftigen.

---

1) „Dingl. polyt. Journal" 1898, 309, S. 237.

2) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1897, S. 67; „The Mineral Industry", Vol. IV; dasselbe Vol. V.

Nahnsen[1]) hat eingehende Versuche über den Einfluss anwesender elektronegativer Metalle angestellt und fand, dass sie Schwammbildung veranlassen. Die Wirkung der fremden Metalle (Kupfer, Kadmium, Silber, Arsen, Antimon, Blei) ist abhängig von ihrer absoluten Menge, dem Zinkgehalt des Elektrolyten und der Stromdichte. Die erhaltenen Versuchsresultate führten Nahnsen zur Aufstellung nachstehender Tabelle:

1 Teil	Verunreinigung	: 10000	Teilen	Zink	kein Einfluss,
5 Teile	„	: 10000	„	„	Wasserstoffbildung,
10 „	„	: 10000	„	„	Warzenbildung,
30 „	„	: 10000	„	„	Schwammbildung.

Sobald also die Gesamtmenge der fremden Metalle etwa $^1/_{800}$ des Gehaltes an Zink im Elektrolyten ausmacht, soll Schwammbildung eintreten. Eisen soll zwar zu Wasserstoffbildung Anlass geben, sonst aber nicht schaden, selbst wenn, neben 2 Prozent Zink, 2 Prozent Eisen als Oxydul oder 0,25 Prozent Eisen als Oxyd vorhanden sind. Da nun nach Nahnsen der Zinkgehalt aus verschiedenen Gründen niedrig zu halten ist, so dürfen auch die Verunreinigungen nur in minimalsten Mengen vorhanden sein.

Zur Ausführung der Reinigung fällt Nahnsen die Rohlaugen mit Kalk oder einem ähnlichen Material, wodurch die Verunreinigungen natürlich mit fallen. Das so erhaltene unreine Zinkoxyd behandelt er mit der Bäderablauge (Schwefelsäure) bis zur völligen Neutralisation. An Stelle des unreinen Zinkoxyds können auch Erze, welche Zinkoxyd, bezw. kohlensaures Zink enthalten, oder geröstete Erze mit der sauren Bäderablauge behandelt werden. Die auf diese Weise hergestellten unreinen Zinklaugen werden mit Zinkstaub unter Anwendung des Gegenstromprinzips gereinigt. Die Ausnutzung des Zinkstaubes ist hierbei eine fast theoretische, wodurch der Verbrauch an solchem sehr herabgemindert wird.

Abgesehen von einigen weniger bemerkenswerten Eigentümlichkeiten fällt es bei diesem Patent besonders befremdend auf, dass auch ein hoher Eisengehalt des Elektrolyten als indifferent bezeichnet wird. Für diese Ansicht wird Nahnsen kaum die Zustimmung seiner Fachgenossen finden. Nahnsen scheint sich auch selbst von der Unrichtigkeit seiner Meinung überzeugt zu haben, wie aus einem späteren Patent[2]) hervorgeht. Das Patent behandelt die Abscheidung von Kalk und Magnesia, resp. Eisen.

---

1) D. R.-P. Nr. 64252 vom 22. Dezember 1891.
2) D. R.-P. Nr. 77127 vom 13. September 1893.

Eine gewisse Vielseitigkeit in der Herstellung reiner Zinksulfatlösungen bekundet der Engländer Choate. Im Engl. Patent 7378 vom Jahre 1892, resp. im Amerik. Patent 473186 von 1894 geht er von der Ansicht aus, der Misserfolg in der jetzigen Zinkelektrolyse beruhe in der Unreinheit des verwendeten Elektrolyten, eine andere Schwierigkeit sei in der teueren, aber notwendigen Neutralisation der bei der Elektrolyse gebildeten Säure zu suchen. Das Ausfällen der Verunreinigungen auf chemischem Wege ist nach seiner Ansicht teuer und führt doch nicht zum richtigen Ziele. An einer anderen Stelle [1]) behauptet er, die Reinigung unreiner Zinklaugen durch Fällung sei im Betrieb ganz unausführbar.

Choate schlägt vor, reines Sulfat in folgender Weise darzustellen: Das zerkleinerte Erz wird eventuell einer Vorröstung bei mässiger Temperatur unterzogen, um es teilweise zu entschwefeln. Hierauf wird es mit Kohlenklein gemischt und bei höherer Temperatur nochmals geröstet. Das Zink wird dabei reduziert und kann darauf mit den leichter flüchtigen Bestandteilen des Erzes unter Luftzutritt abdestilliert werden, wobei die Metalle wieder in die Oxyde übergehen, die schwerer flüchtigen Bestandteile, wie Eisen, Kupfer u. s. w., bleiben im Ofen zurück. Die abdestillierten Produkte werden gesammelt, sie bestehen in Oxyden, bezw. oxydischen Verbindungen von Zink, Blei, Arsen, Antimon, Selen, Kadmium u. s. w.

Erhitzt man dies Gemenge auf 500 bis 800 Grad F. (260 bis 430 Grad C.), so entweichen alle Verunreinigungen ausser Blei und Silber. Das so gereinigte Produkt wird mit Schwefelsäure behandelt, in der Blei unlöslich ist, und man erzielt eine reine Zinksulfatlauge, die elektrolysiert werden kann. Die entstehende Säure wird immer durch reines Zinkoxyd neutralisiert, in der Weise, dass die an Säure reiche Lauge oben aus den Bädern abfliessend nach anderen Bottichen gelangt, wo sie auf Zinkoxyd trifft.

Choate hat nach seiner Angabe bei diesem Verfahren keine Verluste und bezeichnet die Art der Reinigung als billig und einfach. Die Ansichten mögen darüber geteilt sein.

Ein weiteres Verfahren von Choate beruht mit einiger Abänderung auf ähnlicher Basis. Man stellt sich aus Zinkerz eine unreine Sulfatlösung her und scheidet aus dieser durch Verdunsten und Kristallisation die Metallsalze ab. Sodann erhitzt man diese Salze so weit, dass diejenigen Metalle, welche flüchtiger sind als Zink, ausgetrieben werden, und die weniger flüchtigen in solche Ver-

---

1) D. R.-P. Nr. 77567 vom 9. Januar 1894.

bindungen übergeführt werden, die in Wasser nicht löslich sind, das Zinksulfat dagegen unverändert bleibt, so dass man es mit Wasser auslaugen kann.

Zu diesem Patent bemerkt Hasse[1]). Welcher Hüttenmann wäre wohl in der Lage, im Grossbetrieb das Feuer so zu halten, dass gerade nur Zink als lösliches Sulfat zurückbleibt, ohne grosse Verluste an diesem Metall zu erleiden?

Ein anderes Patent[2]) von demselben Tage arbeitet in folgender Weise: Die unreine Sulfatlösung wird vor der eigentlichen elektrolytischen Fällung mit etwas höherer Stromdichte behandelt. Dadurch werden einige der Verunreinigungen vor und mit dem Zink auf der Kathode niedergeschlagen (vorzugsweise die elektronegativeren Bestandteile), andere durch sekundäre Reaktion im Bad gefällt. Die durch die Elektrolyse gebildete Säure wird mit reinem Zinkrauch (Zinkoxyd) abgestumpft. Der Nutzeffekt des Verfahrens besteht darin, dass durch dasselbe die unreinen Zinkerze, welche bisher unverwendbar waren, nutzbar gemacht werden, indem man aus ihnen einen von allen fällbaren Unreinigkeiten freien Zinkelektrolyt gewinnt behufs Darstellung eines reinen metallischen Zinks im grossen.

Um mit kurzen Worten dieses Verfahren Choates zu präcisieren, so besteht es darin, dass er bei der Elektrolyse ein oder mehrere Reinigungsbäder vorschaltet. Diese Idee ist zwar an sich ganz gut, durfte aber auch schon im Jahre 1894 nicht mehr den Reiz der Neuheit für sich in Anspruch nehmen.

Ähnliche weitere Vorschläge Choates bringen noch die amerik. Patente 512361, 512362, 518711, 518732 vom Jahre 1894 und das Engl. Patent 456 von 1894.

Anschliessend an vorstehende Patente wollen wir uns ein wenig mit denjenigen befassen, welche die Nutzbarmachung der sogen. gemischten Erze zur Aufgabe haben.

Die Gewinnung von Zink aus gemischten Erzen.

Die Entdeckung der schier unerschöpflichen Vorräte an gemischten Erzen in den Lagerstätten von Broken Hill hat seiner Zeit eine ganze eigene Patentliteratur ins Leben gerufen, und noch heute bilden die gemischten Erze den bevorzugten Versuchsgegenstand für viele Forscher. Die Struktur der Erze, namentlich der Umstand, dass die beiden Hauptbestandteile, Schwefelzink und Schwefelblei, in innigster

1) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1895, S. 440.
2) D. R.-P. Nr. 80032 vom 9. Januar 1894.

Weise miteinander verwachsen und vermengt sind, bieten der hüttenmännischen Zugutemachung ganz erhebliche Schwierigkeiten.

Im Jahre 1893 schrieb Borchers[1]), dass für diese Erze nur ein Verfahren mit Erfolg Anwendung finden könne, welches auf dem Boden der alten Harzer und Freiberger Arbeitsweise stehe; Borchers schlug vor, in folgender Weise vorzugehen:

1. Oxydierendes Rösten der Erze bei niederer Temperatur.

2. Vervollständigung der bereits durch das Rösten teilweise erreichten Überführung von Schwefelzink in Sulfat durch Behandlung des Röstgutes mit Schwefelsäure oder mit schwefeliger Säure und Luft.

3. Auslaugen des Zinksulfates.

4. Verarbeitung der Sulfatlauge auf elektrolytischem Wege zu Zink oder zu Zinkvitriol.

5. Verarbeitung des Laugereirückstandes auf Werkblei.

6. Entsilberung des Werkbleis.

Schüpphaus[2]) glaubt dieser Ansicht nicht beipflichten zu können unter dem Hinweis darauf, dass alle Versuche in der obigen Richtung an der erstaunlichen Schwerlöslichkeit des wasserfreien Zinksulfates gescheitert seien. Das Verfahren erfordere aus diesem Grunde ungemein umfangreiche Anlagen. Von allen Vorschlägen hält er den von Lungwitz[3]) für den annehmbarsten, nach welchem das Erz unter Druck im Schachtofen zu einer Zink-Blei-Silber-Legierung verschmolzen wird. Diese Legierung soll dann elektrolytisch raffiniert werden.

Versuche, das Zink im Schachtofen zu reduzieren, sind von vielen Hüttenleuten in ausgedehntestem Massstab vorgenommen worden, leider immer mit negativem Ausgang[4]). Auch das Verfahren von Lungwitz hat zu keinem Erfolg geführt, wenigstens ist dem Verfasser darüber nichts bekannt geworden.

Lewis und Gelstharp bringen in zwei Patenten ihre Vorschläge zur Nutzbarmachung der gemischten Erze. Das erste Patent stammt aus dem Jahre 1893[5]). Wenn ich dasselbe richtig aufgefasst habe, so soll in folgender Weise vorgegangen werden: Die Erze werden gepulvert und geröstet, in der Weise, dass nur Zinksulfat entsteht. Zu diesem Zwecke haben die Erfinder einen eigenen Ofen

1) „Zeitschr. f. Elektrochemie" 1895, II, S. 277.
2) „Zeitschr. f. Elektrochemie" 1805, II, S. 348.
3) Amerik. Patent 538785 vom Jahre 1895.
4) Vergl. Schnabel, „Handb. der Metallhüttenkunde" II, 1896, S. 195.
5) Engl. Patent 8467 vom 4. August 1893.

konstruiert[1]). Wenn das Erz sehr reich an Zink ist und die Überführung des Zinksulfids in das Sulfat Schwierigkeiten macht, so setzen sie einige Zeit nach Beginn des Röstens etwas Eisensulfat zu. Um keine Verluste zu erleiden, lassen sie die Röstgase durch mit Wasser berieselte Kokstürme gehen und benutzen das saure Wasser zum Laugen des gerösteten Erzes. Anderseits wollen sie aber auch die entstehende schweflige Säure in Schwefelsäure umsetzen und zum Laugen des Röstgutes verdünnte Schwefelsäure ($1 H_2 SO_4 : 3 H_2 O$) verwenden. Die erhaltene Zinksulfatlösung wird elektrolysiert. Hält die Lauge Silber, so fällt man dies vorher mit Zink. War das Erz richtig geröstet, so ging beim Laugen sämtliches im Erz vorhandenes Kupfer mit in Lösung. Dasselbe schlägt sich bei der Elektrolyse zuerst nieder, oder man kann es auch vor der Elektrolyse mit Eisenabfällen oder Zinkstaub ausfällen. Die Lauge wird vor Beginn der Elektrolyse mit wenig Soda alkalisch gemacht und so gehalten. Anoden- und Kathodenräume sind zweckmässig durch Diaphragmen zu trennen. Die in der Anodenkammer gebildete Säure wird durch Kalk oder ein anderes geeignetes Mittel neutralisiert. Anderseits kann das Erz aber auch direkt in den Elektrolysiergefässen gelaugt werden, nur ist dann ein Diaphragma unentbehrlich. Die Rückstände, welche Blei, Silber, Kupfer u. s. w. enthalten, werden in bekannter Weise verschmolzen.

Nach einem späteren Patent arbeiten dieselben Erfinder auf Chloridlauge. Das pulverisierte Erz wird, wenn nötig, geröstet oder calciniert. Das feine Erz wird mit einer bestimmten Menge festen oder flüssigen Eisenchlorids, Salzsäure oder eines anderen geeigneten Chlorids gemengt. Wenn man röstet, so kann dieser Zusatz schon im Röstofen erfolgen oder auch nachher. Das Laugen des Erzes geschieht in Fässern unter Zusatz von Wasser, wenn man feste Chloride zugesetzt hatte. Durch heisse Luft oder Dampf wird die Masse erhitzt. Gleichzeitig wird in die Laugegefässe Chlorgas eingeleitet. Dasselbe hat entweder schon die Chlorkalk-Kammer passiert(!) oder wenn nicht, so passiert es diese nachträglich oder es wird verflüssigt oder sonst nutzbar gemacht. Die in den Laugefässern befindliche Mischung wird mit Wasser oder verdünnter Salzsäure oder sonst einem Chlorid ausgezogen und schliesslich gewaschen, bis das Waschwasser sich als frei von Gold, Silber, Kupfer, Zink oder Zinn erweist. Ist der Rückstand noch metallhaltig (Blei, Silber,

1) Engl. Patent 6567 vom Jahre 1892.

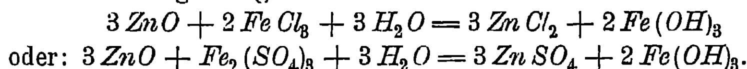
2) Engl. Patent 17190 vom 12. November 1896.

Gold), so wird er zu Briketts geformt und in bekannter Weise weiter behandelt. Nachdem die abgesättigte Lauge in einem besonderen Behälter abgezogen ist, fällt man hier mit Kupferoxyd oder Zinkoxyd etwa gelöstes Eisen. Aus der geklärten Lauge gewinnt man das Silber und Gold durch Fällen mit Kupfer oder Zink. Die jetzt resultierende Kupfer-Zinklösung kann zur Elektrolyse gehen, ist jedoch der Kupfergehalt ein nur geringer, so fällt man das Kupfer besser vorher durch Zink. Während der Elektrolyse wird an der Anode Chlor frei, welches entweder für die neue Laugerei Verwendung findet oder zu Chlorkalk verarbeitet oder sonst nutzbar gemacht wird.

Ashcroft hat in zahlreichen Versuchen und Vorschlägen die Verhüttungsfrage der gemischten Erze zu lösen gesucht[1]), ohne indes dieses Ziel zu erreichen. In seinen ersten Patenten empfiehlt er folgendes Verfahren:

1. Oxydierendes Rösten der Erze zur Überführung des Zinksulfides in Zinkoxyd und basisches Sulfat.

2. Auslaugen des Röstgutes mit Ferrisalzlösung, welcher auch Chloride der Alkalien oder des Magnesiums beigemengt sein können. Die Umsetzung erfolgt dann in nachstehender Weise:



$$3\,ZnO + 2\,FeCl_3 + 3\,H_2O = 3\,ZnCl_2 + 2\,Fe(OH)_3$$

oder: $3\,ZnO + Fe_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O = 3\,ZnSO_4 + 2\,Fe(OH)_3$.

Sollte sich im ersteren Falle Bleichlorid bilden, so wird es durch die in den Laugen stets vorhandenen Sulfate zu schwefelsaurem Blei umgesetzt.

3. Elektrolyse der erhaltenen Laugen.

Zur Laugerei dienen runde Bottiche mit Rührvorrichtungen. Der ausgelaugte Rückstand wird auf silberhaltiges Blei verschmolzen. Die Elektrolyse der Lauge, welche beispielsweise in Chlorzink bestehen möge, erfolgt nun in der Weise, dass Ashcroft die Bäder gewissermassen in Systemen zu drei Stück anordnet. In den beiden ersten Bädern jedes Systemes arbeitet er mit löslichen Anoden aus Eisenblech, in dem dritten und letzten mit unlöslichen Kohlenanoden. Als Kathoden dienen in allen Fällen Zink- oder Eisenbleche. Anoden- und Kathodenräume sind durch Diaphragmen getrennt. Die drei Bäder eines Systemes stehen in gleicher Höhe, während die einzelnen Systeme unter sich treppenartig angeordnet sind. Jede Zelle hat ihren besonderen Zu- und Abfluss. Mit Ausnahme derjenigen des

---

1) Vergl. hierzu Engl. Patent 13850 von 1894; Engl. Patent 11076 von 1896; Engl. Patent 13534 von 1895; Amerik. Patent 546873 von 1895; Engl. Patent 7532 von 1897.

ersten Systems wird jede einzelne Zelle von der korrespondierenden der nächst höher stehenden Reihe gespeist, um ihrerseits die Lauge an die korrespondierende Zelle der nächst niederer stehenden Reihe abzugeben. Die umstehende, schematische Zeichnung mag die Einrichtung veranschaulichen.

Fig. 10 zeigt die Bäder im Grundriss, Fig. 11 dieselben im Querschnitt. *a*, *a* ... sind die Anoden aus Eisen, *b*, *b* ... diejenigen aus Kohle, *c*, *c* ... sind die Kathoden und *d*, *d* ... die Membranen. Die Bäder 1 bis 3, 4 bis 6, 7 bis 9 u. s. w. bilden je ein System. Die Kathodenzellen des Systemes *I* werden aus einem gemeinschaftlichen Behälter *A* mit reiner Chlorzinklauge gespeist, welche nun die Kathodenzellen sämtlicher Systeme durchwandert und schliesslich in den Behälter *B* abfliesst. Beim Passieren der Kathoden hat die Lauge den grössten Teil ihres Zinkgehaltes abgegeben. Sie wird nach Reservoir *C* gehoben und fliesst aus diesem in die Anodenzellen der Bäder 1 und 2 des Systems *I*. In analoger Weise wie früher an den Kathoden circuliert sie von hier aus durch die mit eisernen Anoden ausgerüsteten Zellen aller Systeme und wird dann nach dem Reservoir *D* geführt. Auf diesem Wege hat sie Eisen aufgenommen, und zwar ist das Eisen fast ausschliesslich als Ferrosalz in Lösung gegangen. Aus *D* nach *E* befördert, durchfliesst sie nun in derselben Weise die mit Kohlenanoden besetzten Zellen. Das hier entwickelte Chlor oxydiert das Ferrosalz zu Ferrisalz, welches seinerseits zum Auslaugen frischen Erzes Verwendung finden kann.

Ashcroft vermeidet eine Polarisation in den ersten Bädern der einzelnen Systeme durch Anordnung von löslichen Anoden, in den letzten dadurch, dass er das an den unlöslichen Anoden erzeugte Chlor zur Überführung des Ferrosalzes in Ferrisalz ausnutzt. Man mag zugestehen, dass der Gedanke an sich eine gewisse Beachtung verdient. Zur Erprobung des Verfahrens hatte die Sulphide Corporation Co. in Cockle Creek in Neu-Süd-Wales in Australien eine Versuchsanlage im Umfang von 1500 PS. errichtet. Das Verfahren hat aber so ungünstige Ergebnisse in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht geliefert, dass der Betrieb gedachter Werke wieder eingestellt werden musste. Als Ursachen werden angegeben Schwierigkeiten in der Laugerei und bei der Verhüttung des mit dem Eisenhydroxyd-Niederschlag durchsetzten Laugerückstandes, Schwammbildung bei der Elektrolyse und hoher Kraftverbrauch.

Ashcroft suchte die Misserfolge auf andere Ursachen zurückzuführen, namentlich auf die Natur der Erze selbst. Er hat sein

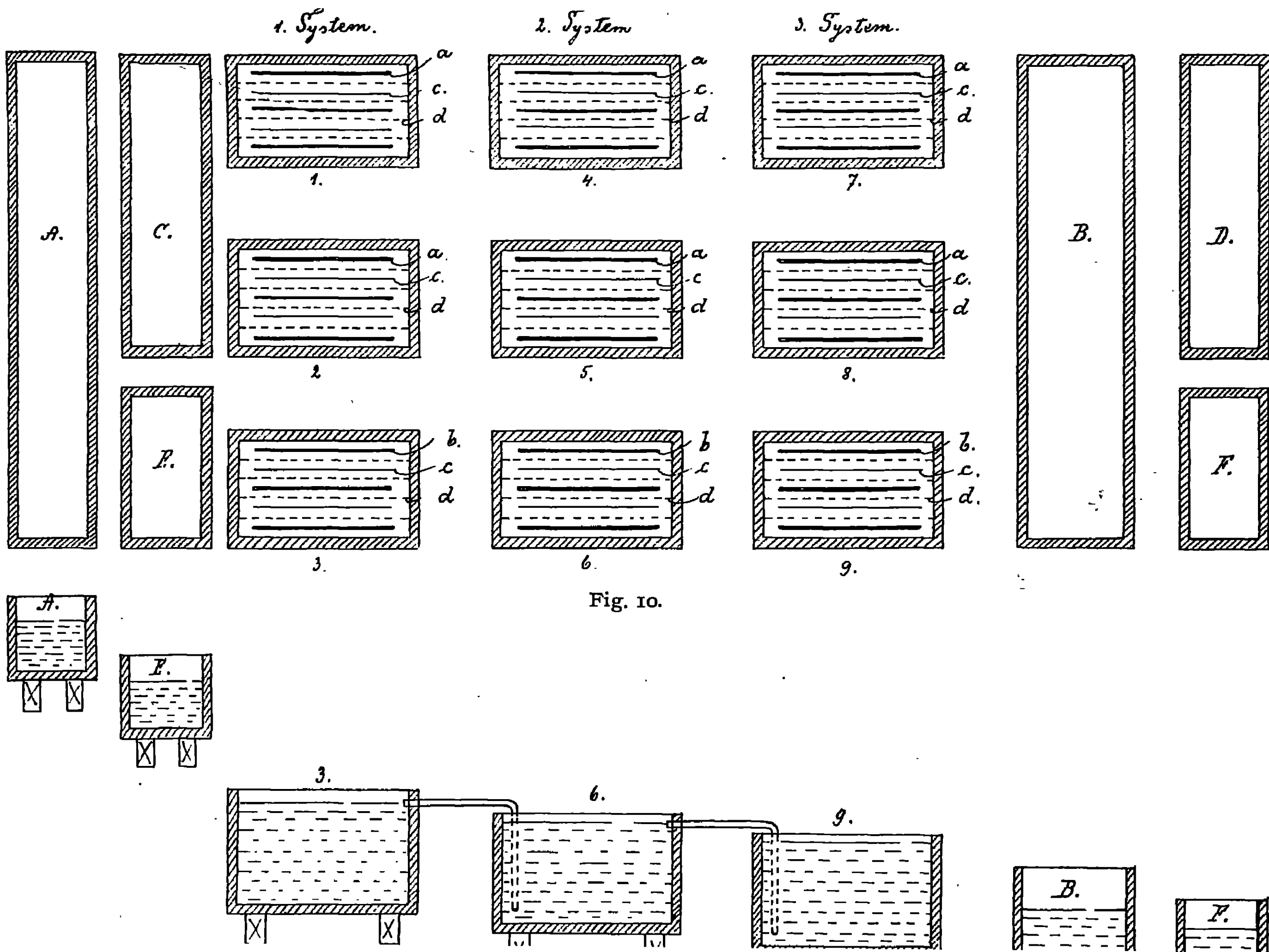


Fig. 10.

Verfahren verschiedentlich abgeändert. So schaffte er die löslichen Eisenanoden ab und arbeitete nur mit Kohlenanoden, an welchen von Anfang an ein eisenoxydulhaltiger Elektrolyt circuliert. Derselbe wird ausserhalb des Bades hergestellt, in den Bädern oxydiert und dient dann zum Auslaugen neuen Erzes. Das Auslaugen mit Ferrisalzen wird dann ebenfalls aufgegeben und man laugt mit Schwefelsäure. Später ersetzte Ashcroft den elektrolytischen Prozess teilweise durch einen rein metallurgischen. Alle diese Abänderungen, vielleicht auch Verbesserungen, konnten nur dazu dienen, das Verfahren zu komplizieren, ohne den ihm anhaftenden Mängeln gründlich abzuhelfen.

In einer Sitzung der Institution of Mining and Metallurgy in London am 22. Juni 1898 erstattet Ashcroft Bericht über sein Verfahren und über die in Cockle Creek gewonnenen Betriebsresultate. Er muss selbst zugeben, dass das Verfahren Mängel hat und umständlich ist. Die Methode in Broken Hill umfasse 20 Operationen und sei sicher nicht einfach, aber sie gestatte die Gewinnung der verschiedenen Metalle. Die Methoden auf nassem Wege seien zwar nicht vollkommen, aber da es nichts Besseres gäbe, müsse man eben nach dieser Richtung weiter arbeiten. Die Sulphide Corporation Works in Cockle Creek waren erbaut worden zu dem Zweck, die slimes der Konzentrationsmühlen zu verhütten, welche halten sollten: 30 Prozent Blei, 30 Prozent Zink und 680 g Silber per Tonne, während das wirklich zu behandelnde Erz mitunter kaum auf 20 Prozent Blei, 25 Prozent Zink und 150 g Silber kam. Dadurch haben sich unerwartete Schwierigkeiten eingestellt. Ashcroft beziffert die Herstellungskosten einer Tonne Zink mit 108 bis 123 Mk., je nachdem man die eine oder andere Methode seines Verfahrens in Anwendung bringt.

Soviel dem Verfasser bekannt ist, ist der Betrieb sämtlicher Zinkextraktionen nach Ashcrofts Patenten in England und Australien eingestellt.

Asbeck[1]) hat einige Proben von australischem und schwedischem blendehaltigen Bleierz auf der Hütte zu Niederfischbach verarbeitet. Er suchte die Erze durch Rösten und Auslaugen von ihrem Zinkgehalt zu befreien. Die Versuchsresultate scheinen nicht ganz ungünstig. Die Erze werden auf 3 mm Korn zerkleinert und dann oxydierend geröstet. In 24 Stunden setzte Asbeck 5 Tonnen durch. Das Röstgut wird in einem Bottich unter

1) „Gnom" 1895, 17. Nov.; „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1895.

Rühren mit schwefelsäurehaltigem Wasser (2,5 Prozent $H_2 SO_4$) behandelt und der Rückstand von der Flüssigkeit mittels Filterpresse getrennt. Der Gewichtsverlust der gelaugten Erze betrug 40 Prozent. Das ungeröstete australische Erz hielt:

34 Prozent Zink per Tonne,
27,5 „ Blei „ „
810 g Silber „ „

der nach dem Rösten und Laugen aus diesem Erz erhaltene Rückstand:

45 Prozent Blei per Tonne,
8,3 „ Zink „ „
1225 g Silber „ „

Das schwedische Erz hielt ungeröstet:

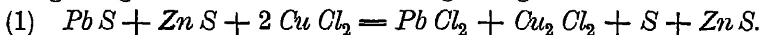
18,5 Prozent Blei per Tonne,
27,7 „ Zink „ „
70 g Silber „ „

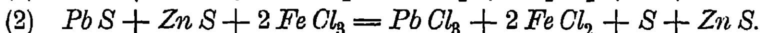
der ausgelaugte Rückstand:

33,5 Prozent Blei per Tonne,
5,2 „ Zink „ „
150 g Silber „ „

Die gewonnene Zinklauge hielt 60 Prozent Zink neben geringen Verunreinigungen.

Nach Hoepfner[1]) werden gemischte Schwefelerze durch eine heisse (100 Grad C.) kochsalzhaltige Kupferchlorid- oder Eisenchlorid-Lauge aufgeschlossen. Die Umsetzung erfolgt in nachstehender Weise:


(1) $PbS + ZnS + 2\,CuCl_2 = PbCl_2 + Cu_2Cl_2 + S + ZnS.$


(2) $PbS + ZnS + 2\,FeCl_3 = PbCl_3 + 2\,FeCl_2 + S + ZnS.$

Es gehen nur geringe Mengen des Zinksulfids und Schwefelsilbers in die Chloride über, in der Hauptsache bleiben sie unzersetzt im Rückstand und können in geeigneter Weise verwertet werden.

Der Kochsalzgehalt soll 25 Prozent betragen, der Kupfergehalt 2,5 bis 3 Prozent. Eine solche Lösung kann bei 100 Grad 5 g Blei als Chlorid aufnehmen, beim Abkühlen auf 15 Grad fallen dann 80 Prozent des gelösten Bleichlorids aus. Der im Rückstand verbliebene Rest von Bleichlorid wird durch heisse Flüssigkeiten ausgezogen. An die Stelle des Chlornatriums kann auch Chlorcalcium treten. Das Kupferchlorür, bezw. Eisenchlorür wird nachträglich zu Chlorid regeneriert und kann wieder verwendet werden.

Das Verfahren hat keinen Eingang in die Technik gefunden. Es scheiterte wahrscheinlich an der Schwierigkeit, eine gegen heisse

---

1) D. R.-P. Nr. 126396 vom 30. April 1895.

Kupferchloridlauge genügend widerstandsfähige Apparatur zu beschaffen. Übrigens dürften die unvermeidlichen Verluste an Kupferchlorid den Prozess nicht billig gestalten.

Ein späteres Patent[1]) von Hoepfner ist in gewisser Hinsicht als eine Erweiterung des vorstehenden aufzufassen. Geschwefelte Zinkerze oder komplexe Erze werden zu Oxyden geröstet. Die entweichende, schweflige Säure wird in üblicher Weise in Schwefelsäure umgesetzt und diese Schwefelsäure mit billigen Chloriden (Chlornatrium, Chlorkalium) erhitzt zur Erzeugung von schwefelsaurem Natrium und gasförmiger Salzsäure. Das Sulfat wird verkauft als Düngemittel (?). Die gasförmige Salzsäure wird in verdünnte Chloridlaugen (Ablaugen) oder Wasser geleitet und unter Rühren mit dem gerösteten Erz in Verbindung gebracht. Vorteilhaft ist es bei diesem Verfahren, nach dem Gegenstromprinzip vorzugehen. Das schon beinahe erschöpfte Erz wird mit der frischen Säure und Chloridlauge, eventuell unter Einleitung von Chlor behandelt, wodurch alle Metallreste, wie die Sulfide des Zinks, Bleis, Kupfers, Silbers oder metallisches Silber und Gold in Lösung gehen. Die hier resultierende Lösung behandelt man mit frischem Erz, wodurch etwa gebildetes Eisenchlorid zersetzt und die Lauge völlig neutralisiert wird. Die noch verbleibenden Verunreinigungen werden in bekannter Weise entfernt und die Chlorzinklösung elektrolysiert. Wenn die komplexen Erze sehr viel Schwefelblei und Schwefelsilber enthalten, so könnten diese beim Röstprozess störend einwirken. Man behandelt daher die Erze vor dem Rösten mit Salzsäure, Kupferchlorid, Eisenchlorid oder ähnlichen Verbindungen, um das Blei und Silber ganz oder teilweise zu extrahieren.

Der für die Prozesse nötige Dampf mag durch den Abdampf der Maschinen u. s. w. geliefert werden.

Siemens & Halske[2]) behandeln die ungerösteten, aber fein gepulverten Erze bei gewöhnlicher Temperatur trocken mit Chlorgas. Man erhält die Chloride der Metalle, z. B. Chlorzink, Chlorblei, welche in geeigneter Weise ausgelaugt werden. Hat man beispielsweise ein Gemisch von Chlorzink und Chlorblei, so zieht man das Zinksalz mit Wasser aus, wobei allerdings auch etwas Bleichlorid mit in Lösung geht. Die Hauptmenge des Bleisalzes wird mit Chlornatrium, Chlorcalcium, Salzsäure u. s. w. extrahiert.

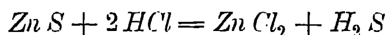
Die Metallchloridlaugen (Chlorzink, Chlorblei) werden elektrolysiert unter Verwendung unlöslicher Kohlenanoden. Man gewinnt

1) Engl. Patent 24573 vom 3. November 1897.
2) D. R.-P. Nr. 92023 vom 28. März 1896.

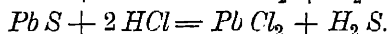
so das Chlor wieder. Zweckmässig sind neben den Metallchloriden noch erhebliche Mengen anderer Chloride vorhanden, z. B. wie Chlornatrium, und man leitet die Elektrolyse so, dass nur das Chlor des Metalls zurückgewonnen wird.

Über eine Ausführung dieses Verfahrens ist mir nichts bekannt geworden[1]).

Einen keineswegs neuen Vorschlag bringen Parker und Pullmann[2]). Die gemischten Schwefelerze werden zerkleinert und mit heisser (90 [!] Grad C.) konzentrierter Salzsäure behandelt. Es findet dann beispielsweise folgender Vorgang statt:



$$Zn\,S + 2\,HCl = Zn\,Cl_2 + H_2\,S$$



$$Pb\,S + 2\,HCl = Pb\,Cl_2 + H_2\,S.$$

Das gelöste Bleichlorid wird durch Abkühlen ausgeschieden, Eisen wird durch Behandeln der Lauge mit Chlorkalk entfernt. Die Chlorzinklösung wird elektrolysiert mit unlöslichen Anoden. Chlor und Schwefelwasserstoff können in geeigneter Weise nutzbar gemacht werden.

Dazu ist zu bemerken, dass Bleiglanz nur schwer und unvollkommen von Salzsäure zersetzt wird; durch diesen Umstand wird aber höchstwahrscheinlich verursacht, dass auch die Lösung der mit dem Bleiglanz innigst vermengten Zinkblende Schwierigkeiten bereitet.

In derselben Weise wie Lewis und Gelstharp röstet auch die Explosing and Gold Mining Association, Limited, London (S. H. Emmens)[3]) die gepulverten Erze so, dass nur Zinksulfat entsteht, ohne dass dieses wesentlich weiter zersetzt wird.

Zum Zweck des Laugens und des Elektrolysierens sind eine Anzahl von Bottichen treppenartig aufgestellt. Jeder der Bottiche ist mit einer Anode aus Blei am unteren Ende, und mit einer Zink-Kathode am oberen Ende des Bades ausgerüstet. Jeder derselben kann sowohl als Lauge- wie als Elektrolysiergefäss dienen. Die Stromzuleitung erfolgt in der Weise, dass von zwei benachbarten Bottichen einer immer eingeschaltet ist, während der andere stromlos bleibt. Durch Umschalten wechseln sie ihre Funktionen (vergl. dazu die schematische Fig. 12). In derselben bezeichnen *A*, *A*... die Anoden, *C*, *C*... die Kathoden, *D* die positive, *E* die negative Stromzuleitung, *F*, *F*... das innere Rohr, *G*, *G*... die äussere Rinne, *J*, *L*, *M*, *N* Reservoire und *K* eine Pumpe.

---

1) Vergl. „Chemiker-Zeitung" Nr. 22, vom 18. März 1899.
2) Engl. Patent 23543 vom Jahre 1895.
3) Engl. Patent vom Jahre 1896.

Jeder Bottich hat innen ein Rohr, welches fast bis auf den Boden reicht, und oben ist jeder mit einer äusseren Rinne versehen, welche mit dem Innenrohr des nächst niedriger stehenden Bottichs in Verbindung gebracht werden kann. Beispielsweise wird Bottich *I* mit Erz beschickt und Wasser zugelassen. Der Bottich ist stromlos. Das Zinksulfat des Erzes geht in Lösung und diese Lösung gelangt durch den Überlauf *G* in das Rohr *F* des Bottichs *II*, welcher als Bad fungieren soll. Die Lauge sickert allmählich von unten nach oben, wobei sie weiteres wasserlösliches Zinksulfat aufnimmt, und

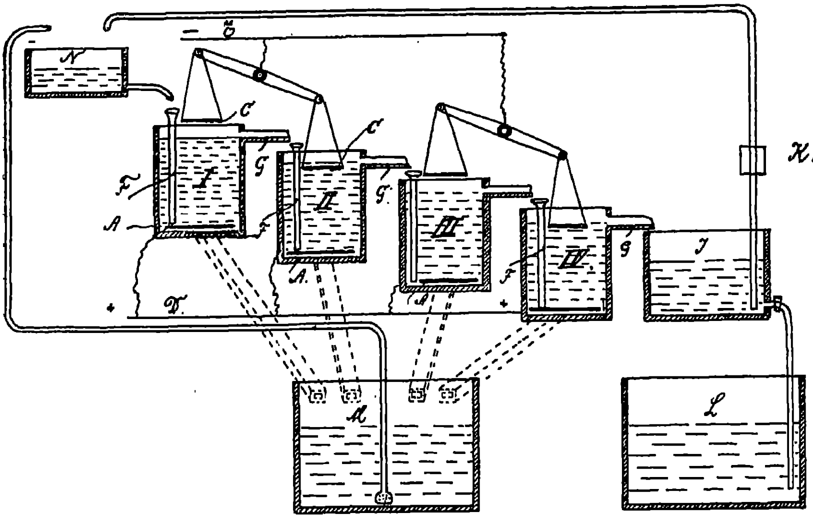


Fig. 12.

gelangt schliesslich an die Kathode. Mit diesem Moment beginnt in Bottich *II* die Elektrolyse. Neben Zink an der Kathode bildet sich Schwefelsäure an der Anode. Die schwefelsäurereiche Lösung fliesst über nach Bottich *III*, welcher ausgeschaltet ist. Die Säure wird durch das basische Zinksulfat des Röstgutes, sowie durch immerhin vorhandenes Zinkoxyd neutralisiert. Aus Bottich *III* tritt die Lauge nach Bottich *IV*, welcher wieder als Bad arbeitet. Die Lauge durchwandert auf diese Weise sämtliche Bottiche, um schliesslich nach Bottich *I* zurückzukehren. Nach Verlauf einer halben Stunde kann man so umschalten, dass jetzt die Gefässe *I* und *III* als Bäder, die Gefässe *II* und *IV* als Laugebottiche fungieren. Der Rückstand wird ausgewaschen und weiter verarbeitet.

Es ist mir nicht sehr wahrscheinlich, dass sich nach diesem Verfahren ein gutes Elektrolytzink erzielen lässt.

Thompson[1]) röstet die zerkleinerten Erze tot bis auf Bruchteile eines Prozentes an Schwefel in Gestalt von Sulfat oder Sulfid. Die geringen Mengen Sulfat können mit Wasser ausgelaugt werden, indes ist dies nicht unbedingt notwendig. Dann wird das Röstgut bei etwa 80 Grad C. in Rührwerken mit starker Kali- oder Natronlauge behandelt. (25 Prozent *KOH*). Zinkoxyd und Bleioxyd gehen als Zinkate, resp. Plumbate in Lösung, während alle anderen Metalle, wie Eisen, Kupfer, Silber, im Rückstand verbleiben. Die Lauge wird jetzt bei 80 Grad C. und 1,8 Volt elektrolysiert. Das Blei scheidet sich fest oder schwammig an der Kathode ab, wird zeitweise abgekratzt und später verschmolzen, Zink fällt bei dieser Spannung noch nicht. Der Elektrolyt an der Kathode ist bei der Bleielektrolyse die oben erhaltene Lauge, der Elektrolyt an der Anode reine Kali- oder Natronlauge zur Vermeidung der Bildung von Bleisuperoxyd. Sauerstoff scheidet sich an der unlöslichen Anode von Platin oder Kohle ab. Die Anoden stehen in durch Asbestpappe oder Tonwände abgegrenzten Räumen. Nach der Entbleiung fliesst die Lauge in tiefer stehende Bäder für die Zinkelektrolyse, auch diese wird bei 80 Grad C. ausgeführt. Die Kathoden sind Zinkplatten, die Anoden bestehen aus Platin oder Kohle. Das Zink setzt sich fest ab und wird umgeschmolzen. Nach der Entzinkung geht die Bäderlauge zur Lösung von neuem Erz. Die Lauge wird nach einiger Zeit unbrauchbar durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft und Kieselsäure aus den Erzen. Es genügt zu ihrer Auffrischung, sie mit Kalkmilch zu kochen.

Mohr[2]) schliesst mit saurem Alkalisulfat auf. Das gepulverte Erz, bestehend in Schwefelzink und Schwefelblei, wird mit der genügenden Menge sauren schwefelsauren Natriums, bezw. Kaliums geschmolzen und die Masse dann mit heissem Wasser ausgelaugt. Man erhält eine konzentrierte Lösung von schwefelsaurem Zink, Alkalisulfat und Alkalibisulfat. Diese Lösung wird elektrolysiert bis alles oder das meiste Zink abgeschieden ist. Die während des elektrolytischen Prozesses frei gewordene Schwefelsäure hat sich mit dem vorhandenen neutralen Salz wieder in das saure Salz umgesetzt, das Aufschlussmittel ist also regeneriert worden. Die Bäderlauge wird eingeengt bis auf die Konzentration, welche für neues Schmelzen nötig ist. Der Rückstand besteht aus den Sulfiden von Blei und anderen Metallen und wird in üblicher Weise verwertet.

---

1) Engl. Patent 24121 vom 20. November 1897.
2) Engl. Patent 13169 vom 12. Juni 1897.

Enthält das Erz Eisen, so muss es vorher bei einer Temperatur von 400 bis 500 Grad C. calciniert werden, um das Eisen in eine in Bisulfat unlösliche Form überzuführen. In diesem Falle wird nicht geschmolzen, sondern das Material wird mit einer heissen Lösung des Bisulfats behandelt, wobei ein Laugengemisch von Zinkvitriol, neutralem und saurem Natrium- (Kalium-) Sulfat resultiert, die frei von Eisen ist. Diese Lösung wird elektrolysiert. Der unlösliche Rückstand, welcher Blei, Eisen und andere Metalle enthält, kann in bekannter Weise weiter verarbeitet werden.

Dass Bisulfat in fester, wie in gelöster Form ein vortreffliches Aufschlussmittel abgibt, ist aus der analytischen Chemie bekannt und also nichts Neues. Immerhin würde dem Mohrschen Verfahren als Kreisprozess die gebührende Beachtung nicht zu versagen sein, wenn es in der glatten Weise verlaufen würde, wie man nach dem Wortlaut des Patentes zu schliessen geneigt sein möchte.

Das Verfahren wurde auf einer belgischen Hütte ausprobiert, und war Verfasser dieses mit der Leitung der Versuchsstation während mehrerer Monate beauftragt, bis ihn ein Unfall hinderte, seiner Aufgabe weiter gerecht zu werden.

Verarbeitet wurden geröstete Erze mit Gehalten von 30 bis 50 Prozent Zink, 6 bis 15 Prozent Blei, 6 bis 25 Prozent Kieselsäure, 2,5 bis 5,5 Prozent Schwefel (Sulfidschwefel), 10 bis 18 Prozent Eisenoxyd und Tonerde, 0 bis 7 Prozent Kalk (CaO), 0 bis 2 Prozent Magnesia, 0 bis 3 Prozent Mangan.

Mohr schrieb vor, derartige Erze mit gelöstem Bisulfat zu behandeln, und zwar sollte die Konzentration der Lösung so berechnet werden, dass die resultierende Zinkvitriol-Lösung mit neutralem Natriumsulfat gesättigt sei. Das ist der Fall bei Anwendung einer Bisulfatlösung von 28 Prozent. Die Zinklösung sollte dann etwa 7 Prozent Zink enthalten. Die Menge des zuzusetzenden Bisulfats war so zu berechnen, dass ein gewisser Überschuss an Zinkoxyd verblieb. Etwa 1 Prozent Zink muss im Erz zurückbleiben. Durch diese Massregel wollte Mohr eine absolut neutrale und eisenfreie Zinklösung erzielen. Spuren von Kadmium, Blei, Silber u. s. w., welche mit in Lösung gehen, sind durch Zinkstaub auszufällen.

Bei der Ausführung der Laugeversuche zeigte sich nun bald, dass ein gewisser Prozentsatz des vorhandenen Zinks leicht unter Selbsterwärmen der Lauge in Lösung geht. Es ist dies bei den einzelnen Erzen etwas verschieden, doch übersteigt im günstigsten Falle die Menge des in Lösung gegangenen Zinks nicht 75 Prozent der Gesamtmenge, bleibt aber meistens unter 50 Prozent. Durch

Nachlaugen mittels vorher erwärmten Bisulfats ist aus den Rückständen noch weiteres Zink zu extrahieren, jedoch lange nicht in quantitativer Weise. In einem einzigen Fall gelang es mir, gegen 90 Prozent des gesamt vorhandenen Zinks in Lösung zu bringen, für gewöhnlich kam ich auf 65 bis gegen 80 Prozent. Neben dem Zink gingen aber auch beträchtliche Mengen der anderen anwesenden Bestandteile des Erzes in Lösung, wie Kieselsäure, Tonerde, Magnesia, neben Spuren von Kalk, Eisen, Mangan u. s. w. Der Gehalt an gelöster Kieselsäure in den Laugen war oft so gross, dass dieselben nach dem Erkalten zu einer festen Gallerte erstarrten. Derartige Lösungen filtrieren natürlich auch in warmem Zustande äusserst schlecht oder gar nicht. Durch Zusatz von Zinkoxyd gelang es nun zwar, den grössten Teil der Kieselsäure in den Laugen wieder zu fällen, nicht so aber Tonerde, Mangan, Magnesia. Das Verbleiben dieser Beimengungen ist allerdings für die weitere Verarbeitung der Lösungen ohne hindernden Einfluss, bedeutet aber doch zum mindesten einen unnützen Verbrauch an Bisulfat. Ferner geht trotz des ungelöst bleibenden Zinkoxyds im Laugereirückstand stets eine gewisse, allerdings geringe Menge Eisen in Lösung. Das Eisen ist als Oxydul vorhanden und erweist sich bei der späteren Elektrolyse als störend, muss also entfernt werden, was aber natürlich erst nach einer vorhergehenden Oxydation geschehen kann. Der Prozess verläuft also durchaus nicht in der nach der Patentschrift zu vermutenden, einfachen Weise. Indes würden sich diese Schwierigkeiten vielleicht beheben lassen, wenn sich der Prozess nicht durch zu grossen Verbrauch an Bisulfat und durch den Verlust an im Rückstand verbleibendem Zink unrentabel gestalten würde. Nach der Gleichung:



$$ZnO + 2\,NaHSO_4 = ZnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

würde man pro Kilogramm ausgelaugtes Zink etwa 4,25 kg Bisulfat ($NaHSO_4$ + aq) gebrauchen, während tatsächlich, namentlich beim zweiten oder dritten Laugen, weit mehr als das doppelte Quantum nötig war.

Die Versuche mit dem Mohrschen Verfahren sind meines Wissens schon seit langer Zeit wieder eingestellt worden.

Nach einem Verfahren von John Jones[1]) werden die gemischten Erze oxydierend zu Oxyd und Sulfat geröstet und das Zink mit Wasser, resp. mit verdünnter Säure (Schwefelsäure) ausgelaugt. Die Sulfatlösung wird gereinigt, indem sie Absorptionstürme passiert, durch welche Generatorgase streichen. Durch den

1) Engl. Patent 4296 vom 14. Mai 1898.

Ammoniakgehalt dieser Gase werden Eisen und einige andere Verunreinigungen durch Ausfällen beseitigt, nur Mangan bleibt zurück. Darauf wird die Zinksulfatlösung mit freier Schwefelsäure (20 bis 25 Prozent) versetzt und in ähnlichen Türmen wiederum mit möglichst teerfreiem Generatorgas in Berührung gebracht. Es bildet sich das Doppelsalz von Zinksulfat und Ammoniumsulfat. [$Zn (NH_4)_2 (SO_4)_2 + 6 H_2 O$]. Das von Ammoniak befreite Generatorgas wird in geeigneter Weise verwertet.

Das Lösungsgemisch fliesst in elektrolytische Bäder, die durch Diaphragmen in einzelne Zellen geteilt sind. Als Anoden dienen Bleiplatten, als Kathoden solche aus Zink. Der Elektrolyt im Kathodenraum kann aus Zinksulfat oder dem Zink-Ammoniumdoppelsalz bestehen, derjenige im Anodenraum besteht in dem Doppelsalz. Der Kathodenelektrolyt ist schwach sauer zu halten, was durch Zusatz von freier Säure oder von sauren Laugen zu erreichen ist. Beim elektrolytischen Prozess scheidet sich Zink ab an der Kathode, und Schwefelsäure wird frei an der Anode. Das gleichzeitig an der Kathode entstehende Ammonium verbindet sich mit dieser Schwefelsäure zu Ammoniumsulfat, es wird also die Bildung von freier Säure vermieden und damit zugleich ein Wiederauflösen des Zinkniederschlages. Das Mangan an der Anode geht in Permanganat über, welches durch passende Mittel zu reduzieren und zu fällen ist.

Schliesslich resultiert im Kathodenraum eine Lösung von Ammoniumsulfat mit wenig Zinksulfat, im Anodenraum eine schwache Schwefelsäure, ebenfalls mit wenig Zinksulfat. Die Schwefelsäure lässt sich von neuem zum Auslaugen des gerösteten Erzes verwenden, desgleichen die Ammoniumsulfatlösung zum Vermischen mit Zinksulfat. Statt der Sulfate lassen sich auch die entsprechenden Chloride verarbeiten..

Abgesehen von Verlusten wird also das Ammoniumsalz bei der Elektrolyse immer zurückgebildet. Ob für die ein- und erstmalige Erzeugung des Salzes eine besondere Anlage mit Absorptionstürmen von nöten ist, kann man daher begreiflicherweise bezweifeln.

Cowper-Coles[1]) zerkleinert gemischte Erze auf Nr. 80 und röstet dann oxydierend unter Zusatz von Zinkblende oder Kupferkies, Zinnerzen, Tailings. Dieser Zusatz soll ein Zusammenbacken der Erze beim Rösten verhindern. Das Röstgut wird mit Wasser behandelt und die erhaltene Lauge eingedampft. Nach dem Trocknen

1) Engl. Patent 5943 vom 1. Oktober 1898. Amerik. Patent 672637. Vergl. auch „Industries and Iron" 25, 49.

des Rückstandes wird das Feine von dem Groben separiert und jedes besonders behandelt.

Die Gröbe wird mit verdünnter Schwefelsäure gelaugt, welche 1 Unze freie Säure auf 1 Gallon Wasser (0,67 Prozent H_2SO_4) enthält. Als Laugegefässe dienen Fässer mit falschem Boden, welch letztere als Filter fungieren. Mit Hilfe eines durch die Säure hindurchgeführten elektrischen Stromes unter Anwendung einer unlöslichen Anode am Boden und einer Zinkkathode im oberen Teil des Fasses lässt sich der Laugeprozess beschleunigen. Die Lauge, welche hauptsächlich aus einem Gemisch von Zinksulfat und Kupfersulfat besteht, wird abgelassen und passiert dann langsam ein Bett von Kohle und Zink oder von Kohle und Eisen. Kupfer fällt als Zementkupfer aus. Die resultierende Zinksulfatlauge wird mehrmals nach den Laugefässern zurückgeschickt, um sie bis auf 15 bis 20 Prozent Zinksulfat anzureichern, und dann elektrolysiert. Als Anoden dienen Bleiplatten, als Kathoden rotierende Eisen- oder Aluminiumscheiben. Dieselben sind mit einer Holzleiste versehen, um das Zink leicht abnehmen zu können, wenn es die gehörige Dicke erreicht hat. Die Stromdichte beträgt 167 bis 222 Amp/qm (15 bis 20 Amp. auf den englischen Quadratfuss), die Spannung 1 bis 2 Volt (?) pro Zelle.

Anstatt Zinkplatten kann man auch leicht (gewiss! D. V.) und ökonomisch (?) Zinkstaub auf diese Weise herstellen, indem man das Zink schwammig ausscheiden lässt und abkratzt. Die Bäderlauge geht zurück zum Laugen.

Der Rückstand in den Fässern wird mit heissem Wasser nachgewaschen und die Waschwässer verwertet. Die in dem Rückstand verbliebenen Metalle werden in passender Weise nutzbar gemacht.

Das oben erwähnte Feine wird in ähnlicher Weise behandelt.

Cowper-Coles zerkleinert seine Erze bis auf Nr. 80, es ist daher nicht zu verstehen, wie er zu einer Erzgröbe kommen kann, oder sollte diese aus den Zuschlägen stammen? Die Behauptung, dass man in wirtschaftlicher Weise Zinkstaub in Form von Zinkschwamm nach diesem Verfahren herstellen kann, wird wenig Gläubige finden. Abgesehen von allen anderen Übelständen, ist ein solcher Zinkschwamm gar nicht als Zinkstaub zu verwenden. Beim Liegen an der Luft verbrennt die feuchte Masse in kurzer Zeit unter Erwärmen fast vollständig zu Zinkoxyd.

Twynam[1]) mischt Zink-Bleisulfide mit einer starken Lösung von Zinkchlorid oder Eisenchlorid und erhitzt auf dunkle Rotglut.

---

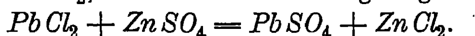
1) Engl. Patent 14983 vom 22. August 1900.

Es bildet sich Bleichlorid, welches ausgelaugt und darauf mit schwefelsaurem Zink versetzt wird. Das entstehende Bleisulfat wird zu Metall reduziert, das Chlorzink findet Verwendung, wie oben angegeben. Der Rückstand besteht in der Hauptsache in Zinksulfid, er wird geröstet und auf Zinksulfat verarbeitet. Die stattfindenden Reaktionen sind:



$$ZnS + PbS + ZnCl_2 = PbCl_2 + 2\,ZnS.$$

$PbCl_2$, mit heissem Wasser gelaugt.



$$PbCl_2 + ZnSO_4 = PbSO_4 + ZnCl_2.$$

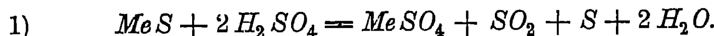
Dabei bleibt natürlich immer ein Molekül $ZnSO_4$ übrig, vorausgesetzt, dass die Reaktionen nach Twynams Vorschrift verlaufen.

E. Davis und R. Davis[1] behandeln gemischte Erze mit Salzsäure[2] in der Wärme unter Rühren. Es gehen in Lösung Zink und Eisen, daneben geringe Mengen von Blei und Silber. Eisen wird in bekannter Weise abgeschieden, Silber wird als Jodsilber gefällt und hierauf das Blei als Karbonat. Es resultiert eine reine Lösung von Zinksulfat.

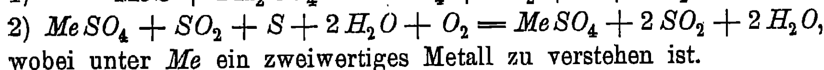
Das Patent bietet nichts Neues. Die Fällung des Silbers als Jodsilber dürfte für die Technik wohl etwas zu kostspielig sein.

Clancy und Marsland[3] rösten die pulverisierten Erze mit Bleisulfat bei niederer Temperatur (500 bis 800 Grad C.) oder mit Bleisulfat und Kalkhydrat, bezw. Ätzkalk bei höherer Temperatur (950 bis 1500 [!!] Grad C.). In beiden Fällen wird das Röstgut mit verdünnter Schwefelsäure, welche 10 bis 20 Prozent freie Säure enthält, ausgelaugt. Die erhaltene Zinksulfatlösung wird elektrolysiert, der Rückstand wird verschmolzen.

Ferraris[4] pulverisiert die gemischten Erze, mengt sie mit konzentrierter Schwefelsäure (66 Grad Bé.) und erhitzt schliesslich im Ofen. Auf 1 Teil Schwefel im Erz muss man 2 Teile Schwefelsäure zusetzen, abgesehen von der Gangart, für welche natürlich auch die entsprechende Menge zugesetzt werden muss. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



1) $$MeS + 2\,H_2SO_4 = MeSO_4 + SO_2 + S + 2\,H_2O.$$



2) $$MeSO_4 + SO_2 + S + 2\,H_2O + O_2 = MeSO_4 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O,$$

wobei unter *Me* ein zweiwertiges Metall zu verstehen ist.

---

1) Engl. Patent 2089 vom Jahre 1900.

2) Vergl. dazu das Engl. Patent 23543 vom Jahre 1895. (Parker und Pullmann.)

3) Engl. Patent 4039 vom Jahre 1901.

4) Engl. Patent 12349 vom Jahre 1901.

Man setzt den Prozess fort, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Die Masse wird dann methodisch mit Wasser gelaugt. Alles Kupfer und alles Zink geht als Sulfat in Lösung, Eisen ist in der Lösung hauptsächlich als Ferrisulfat vorhanden, in geringen Mengen auch als Ferrosalz. Man fällt nun Kupfer und Eisenoxydsalz mit Zinkoxyd, oxydiert sodann Eisenoxydul mit heisser Luft und fällt es ebenfalls mit Zinkoxyd, um reine Zinksulfatlösung zu erhalten.

Die Idee, Ferrosalze in Lösung mittels heisser Luft zu Ferrisalzen zu oxydieren, ist nicht neu[1]). Alle dahin zielenden Versuche sind aber bislang erfolglos verlaufen.

Rogers und Oswald[2]) endlich rösten die pulverisierten, gemischten Erze in einer geschlossenen Muffel ohne Luftzutritt zwei bis drei Stunden lang bei heller Rotglut, bringen die noch heisse Masse in Wasser und behandeln später mit verdünnter Schwefelsäure (2 bis 3 Prozent H_2SO_4). Der getrocknete Rückstand wird nochmals in derselben Weise durchgearbeitet. Durch dieses Verfahren wollen die Erfinder in praktisch genügender Weise das Zink aus den Erzen extrahieren. Der Rückstand wird auf Blei verschmolzen.

Vergegenwärtigen wir uns am Schlusse vorstehender Betrachtungen über die Verarbeitung der gemischten Erze nochmals den Erfolg, den die einzelnen Prozesse aufzuweisen haben, so drängt sich uns die Überzeugung auf, dass die Aufgabe, die gemischten Erze auf dem Wege der wasserlöslichen Elektrolyse nutzbar zu machen, noch keineswegs als gelöst anzusehen ist, sondern der Lösung noch harrt.

Der folgende Abschnitt sei der Herstellung von elektrolysierbarem Chlorzink und der Chlorzinkelektrolyse gewidmet.

Gewinnung von Chlorzink und Elektrolyse desselben.

Über erste Versuche, vorgenommen zum Zweck der Auslaugung von Erzen und der Herstellung von Chlorzinklösung, berichtet Junghann[3]). Die Versuche wurden ausgeführt im Interesse und auf Anregung eines oberschlesischen Zinkhüttenwerkes. Die zu verarbeitenden Erze bestehen hauptsächlich aus Galmei ($ZnCO_3$), vermischt mit geringen Mengen von Kieselzinkerz. Der Zinkgehalt der Erze schwankt zwischen 9 bis 51,5 Prozent. Als Nebenbestandteile kommen Eisenoxyd, unlöslicher Sand, Ton und wenig Kalk in Betracht. Dass sich unter diesen Umständen die ärmeren Erze,

1) Vergl. hierzu D. R.-P. Nr. 23712.

2) Engl. Patent Nr. 21097 vom Jahre 1901.

3) „Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate" 1867, S. 238.

namentlich wenn sie in Gestalt von Erzfein auftreten, nur mit grossen Kosten und Verlusten mechanisch aufbereiten und verhütten lassen, liegt auf der Hand. Man wollte daher erproben, den Zinkgehalt dieser Erze durch Auslaugen nutzbar zu machen, wofür ja gerade ihre feine, pulverige Form günstig ist.

Extraktionsversuche mit Ammoniak und Ammoniaksalzen schlugen fehl, weil die Zinkerze sich in Ammoniak als wenig löslich erwiesen, und ausserdem durch das tonige Nebengestein grosse Verluste an Lösungsmittel bedingt wurden. Versuche mit Salzsäure führten ebensowenig zum Ziel, sie scheiterten an den hohen Auslagen für diese Säure. Man hatte natürlich nicht die Absicht, das Chlorzink zu elektrolysieren, sondern wollte es durch Fällung in Zinkhydroxyd umsetzen und dieses reduzieren, wobei die Salzsäure verloren ging, und somit der Aufwand an solcher sehr in Rechnung zu ziehen war.

Als weiteres Extraktionsmittel kam Chlorcalcium in Betracht. Nachdem ein Vorversuch die lösende Fähigkeit dieses Salzes erwiesen hatte, wurden eingehende Versuche angestellt, um über die günstigsten Bedingungen in Bezug auf Konzentration des Lösungsmittels, Temperatur, Dauer der Extraktion, Art des zu laugenden Erzes u. s. w. Auskunft zu erhalten. Es mögen hier kurz nur einige Versuchsergebnisse angeführt werden, im Sonstigen sei auf das lesenswerte Original selbst verwiesen.

a) Eine Erzprobe mit 10 Prozent Zink wurde je 10 Minuten mit Chlorcalciumlösung (bei 15 Grad C. gesättigt), bei verschiedenen Temperaturen behandelt und dabei die in der Tabelle angegebenen Resultate erzielt.

Grad C.	Es wurden ausgelaugt vom Gesamtzinkgehalt
Bei 15 Grad	8 Prozent,
„ 30 „	10 „
„ 60 „	20 „
„ 80 „	26 „
bei heftigem Kochen	25 „

Hohe Temperatur wirkt also günstig.

b) Eine Erzprobe mit 10 Prozent Zinkgehalt wurde verschiedene Zeit lang bei einer der Siedehitze nahekommenden Temperatur mit Chlorcalciumlauge (bei 15 Grad C. gesättigt) behandelt.

Zeit	Ausgelaugt vom Gesamtzinkgehalt
10 Minuten,	24 Prozent,
1 Stunde,	30 „
4 Stunden,	30 „
10 „	33 „

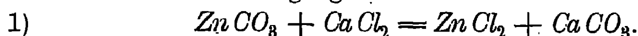
u. s. w.

In ähnlicher systematischer Weise wurden noch eine grosse Anzahl weiterer Versuche durchgeführt. Das beste Resultat erzielte man bei einem gepulverten Stückgalmei mit 27 Prozent Zink, aus dem in vier Stunden bei fast Siedehitze durch gesättigte Chlorcalciumlösung 48 Prozent seines Zinkgehaltes gewonnen wurden.

Im allgemeinen ergab sich, dass die vorteilhaftesten Bedingungen erreicht wurden, wenn das Lösungsmittel in grossem Überschuss, in starker Konzentration und einer dem Siedepunkt nahe kommenden Temperatur in Anwendung kam. Ebenso spielt natürlich auch die Zeit eine gewisse Rolle.

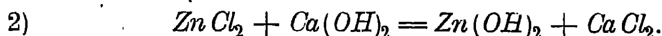
Den Grund des Umstandes, dass die Extraktion bloss bis zu einem gewissen Grade durchgeführt werden konnte, sucht Junghann darin, dass die Galmeikörnchen von einer Schicht des niedergeschlagenen kohlensauren Kalkes umgeben werden, welche die fernere Einwirkung des Chlorcalciums verhindert.

Der chemische Vorgang verläuft nach nachstehenden Gleichungen:



1) $$ZnCO_3 + CaCl_2 = ZnCl_2 + CaCO_3.$$

und zur Fällung des Chlorzinks:



2) $$ZnCl_2 + Ca(OH)_2 = Zn(OH)_2 + CaCl_2.$$

Das Lösungsmittel wird theoretisch immer wieder gewonnen, in praxi stellte es sich aber heraus, dass es unmöglich war, den zum Laugen aufgewendeten Überschuss von Chlorcalcium aus den Erzrückständen durch Auswaschen zurück zu erhalten. In dieser Hinsicht musste man mit einem ziemlichen Verlust rechnen.

Mit Chlormagnesium als Lösungsmittel wurden keine Versuche angestellt, doch bezeichnet es Junghann als zweifellos, dass sich dieses Salz ebenso gut oder noch besser eignen werde.

Für elektrolytische Zwecke stellten meines Wissens zuerst Lambotte-Doucet Chlorzinklauge dar. Nach einer Mitteilung von Blas und Miest[1]) wurde das Verfahren auf einer Versuchsstation in Bleyberg ausprobiert. Die gerösteten Zinkerze werden mit gewöhnlicher Salzsäure behandelt, um eine konzentrierte, neutrale Chlorzinklösung zu erhalten. Etwa mit in Lösung gegangenes Eisen wird nach erfolgter Oxydation mit Chlorkalk durch Zinkoxyd ausgefällt. Die nun fast reine Chlorzinklösung wird durch den elektrischen Strom zersetzt unter Verwendung von Anoden aus Graphit und Kathoden aus Zink. Nach zweijährigen Versuchen habe man das Verfahren aufgegeben, weil es, wie Blas und Miest berichten, zu teuer war. Zur Erzeugung von 1 kg Zink seien 9 PS.-Stunden

1) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1883, S. 367.

oder 18 kg Kohle notwendig gewesen, ohne Einschluss der Kohle zum Rösten. Diese Zahlen scheinen etwas sehr hoch gegriffen, und muss ich die Verantwortung für die Richtigkeit den erwähnten Berichterstattern überlassen.

In ganz ähnlicher Weise verfuhren Lea und Hammond[1]). Sie behandelten Galmei mit Salzsäure oder einer wässerigen Chloridlösung und elektrolysierten die so gewonnene Chlorzinklösung. Das an den Anoden sich abscheidende Chlorgas wurde zur Fabrikation von Chlorkalk verwendet oder man benutzte es auch zum Auflösen neuen Erzes.

Der Prozess scheint seiner Zeit wenig Anklang gefunden zu haben, so verspricht sich Hasse[2]) von dem Verfahren wenig Erfolg, einmal, weil mit unlöslichen Anoden gearbeitet wird, was einen höheren Kraftaufwand für die elektrolytische Reduktion des Zinks bedingt, und zweitens, weil das anodische Chlor für die Umgebung höchst belästigend ist oder auf komplizierte Weise abgesaugt werden muss.

Seitdem haben sich vielleicht die Ansichten in dieser Beziehung, wenigstens was das Chlor anlangt, etwas geändert.

Heinzerling[3]) schlägt vor, Chlorzinklauge herzustellen unter Verwendung von Chlormagnesiumlösung als Extraktionsmittel. Das Zink muss in Gestalt des Oxydes vorhanden sein. Geröstete Blende, calcinierter Galmei und sonstige Zinkoxyd enthaltende Produkte und Hüttenerzeugnisse werden in geschlossenen Gefässen unter Rühren bei 2 bis 3 Atm. Druck heiss behandelt. Man benutzt eine Chlormagnesiumlösung von 1,26 bis 1,29 spezifischem Gewicht, was einem Gehalt von 32 bis 34 Prozent an wasserfreiem Salz entspricht. Je nach dem Zinkgehalt der Erze verwendet man die 7 bis 14fache Menge an Lauge. Durch das Arbeiten in geschlossenen Gefässen, soll die Bildung von Magnesiumoxychlorid wenigstens teilweise verhindert werden; bildet sich beim Laugen trotzdem Oxychlorid in wesentlichen Quantitäten, so muss dasselbe durch Zusatz von Salzsäure wieder in das neutrale Chlorid umgewandelt werden.

Die gewonnenen Zinklaugen werden bei Stromdichten von 200 Amp/qm elektrolysiert. Die entzinkte Chlormagnesiumlauge geht zur Laugerei zurück.

Wie wir oben gesehen haben, ist die Idee, Chlormagnesium als Lösungsmittel für Zinkerz zu verwenden, schon von Junghann in Anregung gebracht worden. Über eine technische Durchführung des Verfahrens von Heinzerling ist mir nichts bekannt geworden.

1) Engl. Patent 10868 vom 25. August 1886.
2) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1895, S. 439.
3) D. R.-P. Nr. 64435 vom 30. März 1892.

Parker und Robinson[1]) rösten Zinkblende unter Zusatz von Chloralkali oder Chlorerdalkali, wie Chlornatrium, Chlormagnesium. Sie erhalten auf diese Weise Chlorzink und Alkalisulfat im Röstgut. Dasselbe wird mit Wasser ausgelaugt, so dass eine kalt gesättigte Lösung entsteht. Die beiden Salze sollen in der Lösung in molekularen Verhältnissen anwesend sein, fehlt es an Alkalisulfat, so muss solches zugesetzt werden.

Die Lösung des Doppelsalzes geht zur Elektrolyse. Über die Natur des zu verwendenden Anoden-, resp. Kathodenmaterials werden besondere Vorschriften nicht gemacht, jedoch haben die Erfinder festgestellt, dass Zinkkathoden, und Anoden aus Kohle oder Phosphorchrom ihren Zweck gut erfüllen. Die Stromdichte beträgt zweckmässig 10 Amp. für den engl. Quadratfuss (110 Amp/qm). Die Erzeugnisse des elektrolytischen Prozesses sind Zink und Chlor. Das Chlor wird abgesaugt und in üblicher Weise verwertet, das Zink wird umgeschmolzen und in Barren gegossen. Die Verwendung eines Diaphragmas ist nicht nötig oder doch höchstens eines solchen, welches verhindert, dass das Chlor an die Kathode tritt, wie beispielsweise ein Diaphragma aus Terrakotta oder ähnlichem Material.

Parker und Robinson setzen ihrer Chlorzinklauge eigens Alkalisulfat zu, wenn sich Mangel an demselben fühlbar macht, während andere Forscher die schwefelsauren Salze sorgfältigst zu entfernen suchen. Sollten Parker und Robinson bei ihren Versuchen nicht gefunden haben, dass sich das schwefelsaure Salz durch den elektrolytischen Prozess auch teilweise zersetzen kann, dass dabei nascierender Sauerstoff entsteht, welcher die Kohlenanoden in der heftigsten Weise angreift, und dass die dabei entstehende Kohlensäure den Wert des Chlorgases für die Chlorkalkfabrikation sehr herabsetzt?

Brock, Wareing und Hurter haben ein Verfahren zur Herstellung und gleichzeitigen Reinigung von Chlorzinklaugen[2]).

Wenn man Chlorzinklösung aus unreinem Zinkoxyd, beispielsweise aus gerösteter Blende, durch Behandeln derselben mit Salzsäure herstellt, so ist die resultierende Lauge stets schwefelsäurehaltig. Diese Schwefelsäure stammt sowohl aus dem unreinen Röstgut als auch aus der käuflichen, unreinen Salzsäure. Bei der Elektrolyse der Lauge entsteht in solchen Fällen neben dem Chlorgas freier Sauerstoff an der Anode, welcher die Kohlen stark angreift. Die Erfinder vermeiden diesen Übelstand, indem sie die

1) Engl. Patent 982 vom 14. Januar 1893.
2) Engl. Patent 22826 von 1894. Engl. Patent 22827 von 1894.

Schwefelsäure durch einen Zusatz äquivalenter Mengen von Chlorcalcium, Chlorbaryum oder Chlorstrontium ausfällen und das ausgefällte, unlösliche Salz abfiltrieren.

Enthalten die Chlorzinklaugen die Oxyde anderer Metalle in Lösung, so werden sie mit Zinkoxyd behandelt, das bei höherer Temperatur durch Rühr- und Schüttelwerke in der Lösung verteilt erhalten wird und die für die Elektrolyse schädlichen Metalle ausfällt.

In theoretischer Beziehung lässt sich gegen diese Vorschläge nichts einwenden, in ökonomischer wird man aber sicherlich die Verwendung von Chlorbaryum und Chlorstrontium beanstanden müssen, und dann — neu und patentfähig im Sinne des deutschen Patentgesetzes ist das Verfahren wohl auch nicht.

Matthes und Weber[1]) rösten sulfidische Erze unter Zusatz der nötigen Menge von Chlornatrium, laugen das Röstgut mit Wasser aus und versetzen die gewonnene Lauge mit so viel Chlorcalcium, als zur Bindung der vorhandenen Schwefelsäure nötig ist:



$$Na_2SO_4 + ZnCl_2 + CaCl_2 = ZnCl_2 + 2\,NaCl + CaSO_4.$$

Die Lösung wird von dem Gipsniederschlag getrennt, letzterer kann infolge seiner grossen Reinheit verwertet werden. Das Gemisch von Chlornatrium und Chlorzink wird eventuell gereinigt und hierauf durch Abdampfen eingeengt. Dabei fallen zunächst die letzten Spuren von Gips aus und später alles Chlornatrium, welches so vollständig in fester Form zurückerhalten wird und wieder zu chlorierender Röstung ausgenutzt werden kann. Die Chlorzinklauge wird elektrolysiert, wobei Chlor und metallisches Zink entstehen.

Enthalten die Laugen fremde Metalle als Beimengung, so sind diese, wie schon gesagt, zu entfernen. Kupfer fällt man elektrolytisch oder mit Eisenabfällen, Eisen mit kohlensaurem Kalk unter Einblasen von Luft, Kobalt, Nickel, Mangan mit Chlorgas oder Chlorkalk.

Das Patent hat manche Ähnlichkeit mit dem später zu besprechenden Verfahren zur Darstellung von Chlorzink aus Kiesabbränden. Die Vorschläge, das Kupfer elektrolytisch oder mit Eisenabfällen und das Eisen unter Einblasen von Luft[2]) mit Kalk auszufällen, haben nach Ansicht des Verfassers wenig praktischen Wert. Zu welchem Zweck das Chlornatrium vor der Elektrolyse so sorgfältig abgeschieden wird, ist auch nicht recht ersichtlich.

Nach Brewer[1]) werden Zinklösungen, die beim Auslaugen chlorierend gerösteter Schwefelzinkerze erhalten wurden, mit Chlornatrium gesättigt und das entstandene Natriumsulfat durch Abkühlung

1) D. R.-P. Nr. 84579 vom 19. Januar 1895.

2) Vergl. hierzu S. 84, Absatz 2.

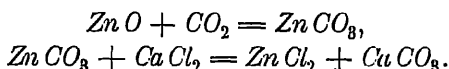
ausgefällt. Hierauf setzt man Chlorcalcium im Überschuss zu, um schwefelsauren Kalk und Chlorzink zu bilden. Der Gips wird abfiltriert, aus dem Filtrat nacheinander Silber, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan ausgeschieden und schliesslich zur Entfernung des Chlornatriums eingedampft. Das Gemisch von Chlorzink und Chlorcalcium wird elektrolysiert, man erhält Zink und Chlor und als Bäderablauge eine Chlorcalciumlösung, welche wieder in den Prozess eingeführt wird.

Nach einem anderen Patent[2]) röstet Brewer mit Chlornatrium, laugt aus, fügt Chlorcalcium zu, fällt Eisen mit Marmor, dampft ab, wobei überschüssiges Chlornatrium und Sulfat ausfällt, und schlägt Zink elektrolytisch nieder unter Nebengewinnung von Chlor. Das Verfahren hat viel Ähnlichkeit mit dem des D. R.-P. 84579.

De Bechi[3]) fällt aus Laugen, welche Zink und Kupfer als Chloride enthalten, das Kupfer nicht mit Eisenabfällen, weil sonst auch das Zink verloren gehen würde, sondern mit einer berechneten Menge von Zinkhydroxyd. Diese Idee ist nicht ganz neu.

Eine ausserordentlich rege Tätigkeit auf dem Felde der Chlorzinkelektrolyse entfaltete der auch durch seine Arbeiten auf anderen Gebieten der Elektrochemie wohlbekannte Chemiker Dr. C. Hoepfner. Wir verdanken Hoepfner eine ganze Anzahl von Verfahren zur Darstellung einer elektrolysierbaren Chlorzinklauge und wollen denselben nachstehend eine nähere Betrachtung widmen. Wenn man auch seinen Vorschlägen nicht immer bedingungslos beizustimmen vermag, so soll dabei doch nicht vergessen werden, dass Hoepfner auf dem Gebiet der Zinkelektrolyse viel und sehr anregend gewirkt hat.

Verfahren für arme, oxydische Erze[4]): Stoffe, welche das Zink als Karbonat enthalten, besonders arme Galmeierze, welche sonst keine Verwendung finden, und Erze mit einem Gehalt an Zinkoxyd verwertet man folgendermassen: Das fein gepulverte Erz wird mit heisser, konzentrierter Chlorcalciumlauge unter Druck und Rühren, zweckmässig unter Einleitung von Kohlensäure behandelt. Die stattfindenden Reaktionen sind die nachstehenden:



$$ZnO + CO_2 = ZnCO_3,$$
$$ZnCO_3 + CaCl_2 = ZnCl_2 + CaCO_3.$$

Diese Chlorzinklauge wird methodisch angereichert. Nach der Reinigung wird die Lauge elektrolysiert, wobei Zink und Chlor resultieren.

1) Amerik. Patent 586159 vom 12. September 1896.
2) Engl. Patent 17839 vom Jahre 1896.
3) D. R.-P. Nr. 100242 vom 1. Juli 1897.
4) D. R.-P. Nr. 85812 vom 14. Februar 1895. Engl. Patent 11724 von 1894.

Man entzinkt durch die Elektrolyse die Laugen nicht vollständig, sondern fällt besser die letzten Reste des Zinks mit Kalk oder Schwefelwasserstoff, oder man engt die Bäderablaugen durch Abdampfen ein. Man gewinnt auf diese Weise gleichzeitig etwa anwesendes Chlornatrium. Zum Laugen benutzt man Chlorcalciumlaugen, welche vom Ammoniak-Sodaprozess stammen, an ihrer Stelle kann man auch Chlormagnesium oder Karnallitlaugen verwenden, indem man sie mit Kalkmilch umsetzt:



$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Mg(OH)_2.$$

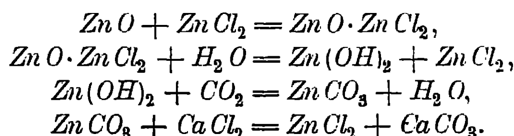
Die Erzrückstände werden mit Wasser ausgewaschen und die Waschwässer eingedampft. Der Abdampf dient zum Treiben von Maschinen.

Das Verfahren erinnert in vielen Punkten an das von Junghann beschriebene.

Zu dem Vorschlag, den Abdampf zum Treiben von Maschinen zu benutzen, bemerkt Borchers: Über das Material, aus dem derartige Kessel zu konstruieren wären, wird nichts gesagt. Eisen und Kupfer sind ausgeschlossen!

Die Umsetzung des Zinkoxyds in Chlorzink scheint nicht so glatt verlaufen zu sein, als nach der Reaktionsgleichung auf Seite 90 zu schliessen wäre. Es wird dies bewiesen durch den Umstand, dass sich dafür ein Zusatzpatent[1]) nötig machte.

In demselben heisst es: Kohlensaures Zink kann auch anderweit aus solchen Stoffen, welche Zinkoxyd enthalten, gewonnen werden. Beispielsweise behandelt man das zerkleinerte zinkische Material mit neutralen konzentrierten Chlormagnesium- oder Chlorzinklaugen in der Wärme. Diese Salze haben die Fähigkeit, Zinkoxyd unter Bildung basischer Salze aufzunehmen. Beim Abkühlen oder Verdünnen scheidet sich Zinkoxydhydrat ab, welches, mit Kohlensäure behandelt, in kohlensaures Zink übergeht. Letzteres wird nach dem Hauptpatent in Chlorzink übergeführt:



$$ZnO + ZnCl_2 = ZnO \cdot ZnCl_2,$$
$$ZnO \cdot ZnCl_2 + H_2O = Zn(OH)_2 + ZnCl_2,$$
$$Zn(OH)_2 + CO_2 = ZnCO_3 + H_2O,$$
$$ZnCO_3 + CaCl_2 = ZnCl_2 + CaCO_3.$$

Besser noch kann man von Anfang an ein Gemisch von Chlorcalcium und einem neutralen Chlorid anwenden, welches Zinkoxyd aufzunehmen befähigt ist. Hierfür könnten bisweilen in Betracht

1) D. R.-P. Nr. 86153 vom 10. April 1896; Zusatz zu D. R.-P. Nr. 85812.

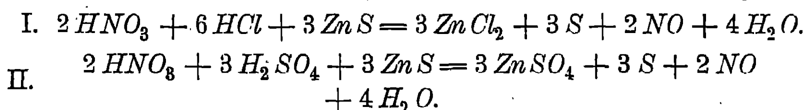
kommen: Chlorammonium, Eisenchlorür, Eisenchlorid. Aus den erhaltenen kalkhaltigen Zinklösungen wird dann später das Calcium als Karbonat durch Kohlensäure niedergeschlagen, während Chlorzink in Lösung bleibt. Die gereinigte Lauge wird elektrolysiert.

Das Verfahren des Hauptpatentes Nr. 85812 steht meines Wissens in Anwendung bei Brunner, Mond & Co. zu Winnington bei Chester in England. Man verarbeitet daselbst zwar nicht armen Galmei, sondern ziemlich hochprozentigen, indem man ihn mit Chlorcalcium auslaugt und die Laugen nach vorhergehender Reinigung elektrolysiert. Nach verschiedenen Mitteilungen[1]) erreichte bis zum 30. April 1902 die Menge des seit Beginn der Fabrikation hergestellten Elektrolytzinks die Höhe von 1663 Tonnen, wobei rund 5000 Tonnen Chlorkalk als Nebenprodukt gewonnen wurden. Zur Zeit (1902) beträgt die Tagesproduktion etwa 3 Tonnen Zink und 9 Tonnen Chlorkalk. Das Zink besitzt einen Reinheitsgrad von 99,96 bis 99,97 Prozent Zink, es ist arsenfrei und hält etwa 0,01 Prozent Eisen. Durch eine Pferdekraft werden täglich 5 kg Zink und 15 kg Chlorkalk erzeugt. (Dementsprechend scheint die Anlage einen Umfang von etwa 600 Pferdestärken zu haben. D. V.)

Zwei weitere Verfahren haben die Verarbeitung von Schwefelzink zur Aufgabe.

Nach dem ersten[2]) behandelt man die zerkleinerte, resp. gemahlene, rohe Zinkblende mit einer verdünnten Lösung von Königswasser. Dasselbe mag man sich auf irgend eine bekannte Weise herstellen, aus ökonomischen Gründen verwendet man Chilisalpeter, Natriumchlorid und Schwefelsäure. Es muss dies bei solcher Konzentration und Temperatur geschehen, dass tunlichst alle Salpetersäure in Form von leicht regenerierbaren Gasen abdestilliert und eine Oxydation des Schwefels vermieden wird. Es sollen bei dem Verfahren resultieren: 1. Chlorzinklauge für die Elektrolyse, 2. freier Schwefel, 3. reine Salpetersäure.

Nach diesem Prozess kann man natürlich auch andere Zinksalze, wie Sulfat, Acetat u. s. w., bilden. Die Reaktionen sind folgende:



I. $2\,HNO_3 + 6\,HCl + 3\,ZnS = 3\,ZnCl_2 + 3\,S + 2\,NO + 4\,H_2O.$

II. $2\,HNO_3 + 3\,H_2SO_4 + 3\,ZnS = 3\,ZnSO_4 + 3\,S + 2\,NO + 4\,H_2O.$

1) Schnabel, „Chem.-Ztg.“ 1899 vom 18. März. Swan, „Zeitschr. f. Elektrochemie“ 1900, S. 947. Dr. L. Hoepfner, „Zeitschr. f. Elektrochemie“ 1902, S. 243.

2) D. R.-P. Nr. 86543 vom 4. April 1895.

Das Verfahren ist meines Wissens zu keiner praktischen Verwertung gebracht worden. Es scheiterte daran, dass sich die Salpetersäure nicht, wie gehofft, zurückbilden liess. Die Reaktionen verlaufen eben nur unter gewissen Bedingungen nach Gleichung I und II, und da auch nur zum Teil. Vielfach entstehen dabei Stickstoffverbindungen, die nicht zu Salpetersäure regenerierbar sind.

Nach dem zweiten[1]) zerkleinert und röstet man Zinkblende, so dass Zinkoxyd und schweflige Säure entsteht. Das Röstgut behandelt man alsdann mit der schwefligen Säure der Röstgase zur Bildung von schwefligsaurem Zink. Hierauf setzt man Chlorcalciumlösung zu, um durch Umsetzung Chlorzink und Calciumsulfit zu erhalten:



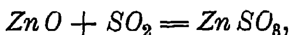
$$Ca\,Cl_2 + Zn\,SO_3 = Ca\,SO_3 + Zn\,Cl_2.$$

Diese Reaktion verläuft glatt, wenn kein Überschuss von schwefliger Säure vorhanden ist, eine Bildung von löslichem sauren Sulfit also ausgeschlossen erscheint.

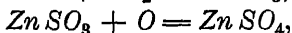
Nach der Entfernung des Chlorzinks durch Auslaugen versetzt man den Rückstand, bestehend in Bergen und Calciumsulfit mit überschüssiger schwefliger Säure. Es entsteht das lösliche, saure Calciumsalz, welches nun ebenfalls durch Auslaugen von den Bergen getrennt werden kann.

Zweckmässig ist es, von vornherein eine reine Lösung von Zinksulfit oder Zinkbisulfit herzustellen und diese dann mit Chlorcalciumlösung zusammenzubringen. Entfernt man nun durch Destillation oder durch Zusatz reiner Oxyde die vorhandene freie schweflige Säure, so fällt reines Calciumsulfit aus, welches sofort technisch verwertbar ist.

Dieses Verfahren kann auch unter Anwendung von Alkalichloriden an Stelle des Calciumchlorides ausgeführt werden. Da aber die Alkalisulfite leicht löslich sind und nicht einmal durch Alkohol von Chlorzink bequem zu trennen sind (dürfte wohl auch etwas zu teuer sein! D. V.), so ist es vorzuziehen, aus Zinkoxyd und schwefliger Säure zuerst ein Zinkmonosulfit zu bilden, dieses später durch warme Luft oder Chlor in statu nascendi zu Zinksulfat zu oxydieren und letzteres mit Alkalichlorid zu versetzen.



$$Zn\,O + SO_2 = Zn\,SO_3,$$



$$Zn\,SO_3 + O = Zn\,SO_4,$$



$$Zn\,SO_4 + 2\,Na\,Cl = Zn\,Cl_2 + Na_2\,SO_4.$$

---

1) D. R.-P. Nr. 87398 vom 5. April 1895.

Das Natriumsulfat wird durch Abkühlen entfernt; die Chlorzinklauge geht zur Elektrolyse. Zu dem Vorschlag, das Röstgut zwecks Bildung von neutralem schwefligsauren Zink mit der schwefligen Säure der Röstgase zu behandeln, ist zu bemerken, dass es de praxi ausserordentlich schwer, wenn nicht unmöglich erscheint, den Gang des Prozesses so zu leiten, dass die Umsetzung in der beabsichtigten Weise vor sich geht. Man wird immer mit einem Überschuss von schwefliger Säure zu rechnen haben und demgemäss wenigstens vorwiegend die sauren Salze erhalten. Bekanntlich stellt ja auch die chemische Grossindustrie die neutralen Salze aus den Bisulfiten dar.

Anschliessend an diese Hoepfnerschen Patente findet passend die Besprechung der Gewinnung von Chlorzink aus Kiesabbränden Platz.

Die Verarbeitung der Kiesabbrände darf ein reges Interesse besonders des deutschen Fachmannes in Anspruch nehmen, weil die Kiesabbrände in Deutschland in grossen Mengen auf der Halde lagern und zu geringen Preisen zu erhalten sind.

Wie wir bereits in der Einleitung sahen, befinden sich zu Meggen bei Altenhunden a. Lenne in Westfalen grosse Schwefelkieslagerstätten, die von zwei Gewerkschaften ausgebeutet werden. Die Schwefelkiese sind mehr oder minder blendehaltig, was zwar ihrer Verwendung als Rohmaterial für die Schwefelsäurefabrikation nur wenig Eintrag zu tun vermag, wohl aber den Wert der Abbrände für die Eisengewinnung sehr herabsetzt. Nachstehende Analysen, ausgeführt von Fresenius[1]), mögen ein Bild von der Zusammensetzung der Erze geben:

Südostflügel.

Fe	37,49	Proz.	Pb	0,14 Proz.,
Zn	4,23	"	Cu	Spur,
S	44,78	"	Mn	"
SO_3	0,66	"	Ni	"
MgO	0,20	"	organ. Substanz	"
CO_2	0,20	"	Ag, Au	sehr geringe Spur,
CaO	0,87	"	P_2O_5	Spur,
As	0,07	"	BaO	"
$SiO_2 + Al_2O_3$	11,08	"	O	0,05 Proz.,
				99,77 Proz.

1) Vergl. „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1895, S. 351.

Nordwestflügel.

Fe	33,39 Proz.	*Pb*	1,19 Proz.,
Zn	10,80 „	*Cu*	0,03 „
S	42,26 „	*Mn*	0,13 „
SO_3	0,74 „	*Ni*	0,01 „
MgO	0,50 „	organ. Substanz	0,32 „
CO_2	1,20 „	*Ag*, *Au*	sehr geringe Spur,
CaO	0,96 „	P_2O_5	Spur,
As	0,09 „	*BaO*	„
$SiO_2 + Al_2O_3$	8,21 „	*O*	0,15 Proz.
			99,98 Proz.

Durch den Röstprozess wird die Hauptmenge des Schwefels in schweflige Säure übergeführt und so entfernt. Die früher an Schwefel gebundenen Metalle, also namentlich das Eisen, gehen hierbei durch Sauerstoffaufnahme zum grossen Teil in oxydische Verbindungen über. Schwefelzink bleibt teilweise unzersetzt, teilweise verwandelt es sich in Zinkoxyd, resp. Zinksulfat. Der ganze Prozess ist mit einer Gewichtsverminderung des eingebrachten Röstgutes verknüpft, die sich bei einem Erz mit 33 Prozent Eisen, 10,8 Prozent Zink und 42 Prozent Schwefel auf 25 Prozent und darüber veranschlagen lässt. Diese Gewichtsabnahme von 25 Prozent bedeutet gleichzeitig eine Zunahme des Zinkgehaltes im Röstgut in demselben Verhältnis, so dass derselbe statt früher 10,8 Prozent jetzt 14,3 Prozent beträgt.

So hielten nach Th. Meyer[1]) die Grevenbrücker Abbrände 12,54 Prozent Zink bei 8,05 Prozent Schwefel. Es ist erklärlich, dass man in beteiligten Kreisen diesem Umstand schon zeitig Beachtung schenkte, indem man das Zink zu gewinnen suchte, womit gleichzeitig eine Verbesserung des Eisenerzes verbunden war.

Die Verwaltung von Königshütte in Oberschlesien[1]) schlug vor, die Abbrände chlorierend zu rösten, das Röstgut mit ganz verdünnter Salzsäure auszulaugen und die gewonnene Lauge einer Reinigung zu unterziehen. Das schwefelsaure Natrium sollte hierbei durch Abkühlen entfernt werden. Im Jahre 1886 soll eine Laugerei in Königshütte in Betrieb gewesen sein, die allerdings nach etwas anderen Prinzipien gearbeitet zu haben scheint[2]) als den im Jahre 1884 vorgeschlagenen. Man erhielt das Zink als Sulfat und krystallisierte

1) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1884, S. 475.

2) Daselbst 1886, S. 75.

dasselbe aus. Nach genügender Anreicherung in der Mutterlauge gelangte auch das schwefelsaure Natrium zur Verwertung. Die Eisenrückstände wurden brikettiert.

Ob und welche Betriebserfolge die Hütte erzielte, ist mir nicht bekannt geworden.

Schnabel versuchte das Zink aus den Abbränden mit Ammoniumsesquikarbonat $[(NH_4)_2 CO_3 + NH_4 HCO_3]$ auszuziehen, brachte aber nur 30,6 Prozent des vorhandenen Zinks in Lösung. Ähnliche Resultate erzielte Kosmann mit neutralem Ammoniumkarbonat. Das basische Zinksulfat wurde gelöst, nicht aber das Sulfid.

Stahl-Niederfischbach setzte die Versuche zur chlorierenden Röstung fort[1]). Die ihm zur Verfügung stehenden Abbrände hatten folgende Zusammensetzung:

	I. Proz.	II. Proz.	III. Proz.
Zn	10,69	7,75	10,65
Fe	41,52	48,46	45,24
Mn	0,36	0,24	0,41
Ni } Co	Spur	Spur	Spur
Cu	Spur	0,02	0,02
S	4,23	4,56	6,59
SO_3	7,51	4,12	6,86
CaO	0,82	0,15	0,25
MgO	0,11	Spur	Spur
Mn_2O_3	5,49	4,90	3,82
Rückstand	10,55	10,86	9,95
O (Differenz) . . .	18,72	18,94	16,21
Summa	100,00	100,00	100,00

Bei einer Prüfung, in welcher Form das Zink in dem Röstgut vorhanden sei, fand Stahl, dass beispielsweise von den 10,69 Prozent des Erzes Nr. I 8,51 Prozent als Schwefelzink und 2,18 Prozent als Sulfat anwesend waren, oder beinahe 80 Prozent des vorhandenen Zinkes waren beim Rösten unzersetzt geblieben.

Stahl verfuhr in der Weise, dass er die Abbrände nach dem Zerkleinern auf 1,5 mm Korngrösse unter Zusatz von 18, 21 und 22 Prozent des Erzgewichtes an Abfallsalz (Chlornatrium) ohne

1) Vergl. „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1894, S. 1.

Zugabe von Schwefelkies sechs Stunden lang röstete. Bei einem anderen Versuch setzte er 23 Prozent Salz und 6 Prozent Schwefelkies zu. Die Temperatur wurde auf dunkler Rotglut gehalten. Die Vorgänge beim Röstprozess sind nach Stahl ziemlich komplizierter Natur. Er hat dafür nachstehende Gleichungen aufgestellt:

1. $ZnS + 2NaCl + 2O_2 = ZnCl_2 + Na_2SO_4$,
2. $ZnSO_4 + 2NaCl = ZnCl_2 + Na_2SO_4$,
3. $8FeS + 14O_2 = 4Fe_2O_3 + 8SO_2$,
4. $2SO_2 + 4NaCl + O_2 + 2H_2O = 4HCl + 2Na_2SO_4$,
5. $ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$,
6. $2ZnO + 4NaCl + 2SO_2 + O_2 = 2ZnCl_2 + 2Na_2SO_4$,
7. $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$,
8. $ZnO + 2NaCl + SO_3 = ZnCl_2 + Na_2SO_4$,
9. $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$,
10. $4NaCl + 2SO_2 + O_2 + 2H_2O = 2Na_2SO_4 + 4HCl$,
11. $2ZnS + 4HCl + 3O_2 = 2ZnCl_2 + 2H_2O + 2SO_2$

u. s. w.

Es soll immer unlösliches Eisenoxyd und lösliches Chlorzink neben Natriumsulfat entstehen. Das Röstgut wird mit den sauren Wässern der Kondensationstürme ausgelaugt. Nach dem Auslaugen erfolgten Rückstände mit 3,93, 3,13 und 2,73 Prozent Zink. Das beste Resultat wurde mit einem Rückstand mit 2,16 Prozent Zink erzielt. Abgesehen von dem letzten Resultat ist der Erfolg ersichtlich kein besonderer. Stahl ist der Ansicht, dass das Zink als Schwefelzink im Rückstand verblieb, welches im Gange des Röstprozesses von Chlorzink umhüllt und so der weiteren Zersetzung entzogen wurde. Durch eine Nachröstung und nochmaliges Auslaugen konnte der Zinkgehalt in den Rückständen auf etwa 0,5 Prozent herabgesetzt werden. Ein solches zweites Rösten würde sich aber zu teuer stellen. In Form von Chlorzink verdampften bei den stattgehabten Ofentemperaturen, wie auf Grund der Zinkgehalte der angewandten Geschicke, so wie der mit Kalkmilch erhaltenen Niederschläge festzustellen war, 2 bis 3,5 Prozent Zink von dem im angewandten Material insgesamt anwesenden.

Sulfatisierendes Rösten ergab ebenfalls keine besseren Resultate.

Aus den Ausführungen von Stahl ist nicht recht zu ersehen, welchem Umstande man die Schuld an seinem geringen Erfolg beimessen soll, da er im Grunde dieselben Bedingungen einhält, wie später Hoepfner. Auf die mechanische Bewegung des Röstgutes scheint er allerdings weniger Gewicht gelegt zu haben. Das Erz

blieb während der ersten drei Stunden ruhig im Ofen liegen, nur während der drei letzten Stunden wurde gerührt. Sodann scheint mir auch die Röstdauer von sechs Stunden zu kurz bemessen.

Zu derselben Zeit wie Stahl oder vielleicht etwas später beschäftigten sich auch andere mit der Verwertung der Kiesabbrände und zwar, was das Ausbringen an Zink anlangt, mit entschieden besserem Erfolg.

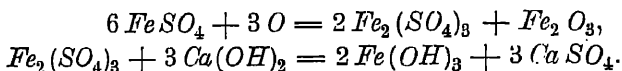
Die chemische Fabrik Duisburg laugt Kiesabbrände bis auf 0,5 Prozent Zink aus[1]). Das Verfahren wurde geheim gehalten.

Dr. Sachtleben-Homberg röstet chlorierend und gewinnt durch Auslaugen mit Wasser Chlorzinklösung, die er zur Fabrikation von Lithopone verwendet. Sachtleben hat einen besonderen Röstofen konstruiert, der später, wie eigentlich der ganze Röst- und Laugeprozess, von Hoepfner übernommen wurde, um allerdings noch verschiedene Verbesserungen zu erfahren.

Bevor wir uns mit dem Hoepfner-Prozess befassen, wollen wir zwei andere Verfahren einfügen, obwohl dieselben aus späterer Zeit datieren.

Nach Gasch[2]) werden eisen- und manganfreie Zinklösungen aus Kiesabbränden auf folgende Weise dargestellt. Zinkhaltige erschöpfte (?) Pyrite werden mit konzentrierter Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Natriumchlorid oder auch mit einem Gemenge von Eisenchlorür und Salzsäure behandelt und danach bei gelinder Temperatur (400 Grad) geröstet. Die Masse wird in noch heissem Zustande mit einem Oxydationsmittel, wie Natriumkarbonat (?), und mit Kalkmilch versetzt und hierauf gelaugt, um das wasserlösliche Zinksalz zu extrahieren. Der von Zink befreite Rückstand kann auf Eisen verarbeitet werden.

Der Prozess vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:



$$6\,FeSO_4 + 3\,O = 2\,Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2O_3,$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\,Ca(OH)_2 = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,CaSO_4.$$

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass man eine Filterpresse entbehren kann, was beim Fällen des Eisens und Mangans mit Chlorkalk untunlich ist. Auch hat man beim Fällen des Eisens mit Chlorkalk grosse Verluste an Zink.

Der Wert dieses Patentes erscheint mir recht fraglich.

---

1) „Mineral Industry" (1896), Bd. 5, S. 601.

2) Engl. Patent 21871 vom 1. November 1899; Amerik. Patent 682794 vom Jahre 1899. Vergl. auch D. R.-P. Nr. 142933 vom 21. September 1899.

Kellner[1]) schlägt vor, die gemahlenen Abfälle (Kiesabbrände) mit Wasser zu behandeln, durch welches schweflige Säure passiert, bis kein Zink mehr in Lösung geht. Man filtriert oder lässt absetzen und zieht die klare Lösung ab, welche hauptsächlich Zinkbisulfit und geringe Mengen an Eisen und Kalk enthält. Durch die schwach erwärmte Lösung wird ein Luftstrom geführt, um das Zinkbisulfit im Sulfat überzuführen, gleichzeitig setzt sich der Kalk in schwefelsauren Kalk um. Das Eisen wird durch Chlorkalk oder Zinkoxyd ausgefällt. Zu dem nun reinen Zinksulfat setzt man Chlornatrium oder Chlorcalcium, um Chlorzink zu bilden:



$$ZnSO_4 + 2\,NaCl = Na_2SO_4 + ZnCl_2,$$



$$ZnSO_4 + CaCl_2 = CaSO_4 + ZnCl_2.$$

Das Natriumsulfat kann durch Auskristallisation von dem Chlorzink geschieden und das erhaltene Salz in der Weise gereinigt werden, dass man es wieder löst und das beigemengte Zink mit Soda ausfällt. Die Chlorzinklauge wird elektrolytisch zersetzt und das Chlor für Bleichzwecke verwendet.

Nach einer Modifikation des Verfahrens wird die zuerst erhaltene Lösung von Zinkbisulfit erhitzt, um die schweflige Säure auszutreiben, welche dann für eine neue Charge von Abfallprodukten benutzt wird. Es fällt schwerlösliches Zinksulfit aus, welches entweder auf Flechtwerk der Luft ausgesetzt oder mit angesäuertem Wasser und Luft behandelt wird. In jedem Falle bildet sich das Sulfat.

Kellner scheint anzunehmen, dass das Zink in den Kiesabbränden ausschliesslich oder fast ausschliesslich in Form von Zinkoxyd vorhanden ist, welches er allenfalls teilweise mit schwefliger Säure in Lösung überführen könnte. Das ist aber durchaus nichts Neues. Die in Form von Schwefelzink anwesende Hauptmenge des Zinks dürfte dem Lösungsbestreben der schwefligen Säure bedenklichen Widerstand entgegensetzen.

Der Hoepfner-Prozess.

Der Hoepfner-Prozess verdient eine besondere Beachtung einmal, weil er in Deutschland mehrere Jahre hindurch fabrikmässig betrieben wurde und zur Zeit in einer englischen Fabrik noch in Betrieb steht, und dann, weil er nach Ansicht des Verfassers zur Zeit noch der einzige ist, welcher für eine Darstellung metallischen Zinks aus wässeriger Chlorzinklösung einen Erfolg verspricht.

---

1) Engl. Patent 7028 vom 14. April 1900; Amerik. Patent 690295.

Bevor Hoepfner mit Sachtleben in Verbindung trat, hatte er schon an verschiedenen Orten Deutschlands (Giessen, Eiserfeld bei Siegen u. s. w.) elektrolytische Versuche mit Chlorzinklaugen ausgeführt. Die Laugen waren nach seinen eigenen Patenten hergestellt oder auch auf anderem Wege erhalten worden. Diese Versuche ergaben für Hoepfner die Möglichkeit, Chlorzink auf elektrolytischem Wege zu zersetzen und nutzbringend Chlor und Zink in fabrikmässigem Massstabe aus ihnen zu gewinnen.

Eine von Hoepfner ins Leben gerufene Gesellschaft sollte das Verfahren durchprobieren, zu welchem Zwecke in den Jahren 1892 und 1893 in Fürfurt a. d. Lahn erst eine kleinere elektrolytische Anstalt, später in den Jahren 1894 und 1895 eine grössere mit eigener Rösterei und Laugerei errichtet wurde. Die ganze Anlage hatte schliesslich einen Umfang von etwa 350 Pferdekräften.

Die Fabrik sollte metallisches Zink und Chlor herstellen, als Rohmaterial waren Kiesabbrände in Aussicht genommen, das Chlor war auf Chlorkalk zu verarbeiten.

Verfasser dieses war gegen drei Jahre als Chemiker und Betriebs-Assistent in besagter Fabrik tätig und darf aus diesem Grunde vielleicht ein gewisses Urteil über das Verfahren beanspruchen.

Wir unterscheiden bei dem ganzen Prozess zwei Hauptabschnitte:

I. Herstellung der Laugen aus den Kiesabbränden und Reinigung derselben.

II. Elektrolyse des Chlorzinks zur Gewinnung von Zink und Chlor (Chlorkalk).

I. Herstellung und Reinigen der Laugen.

a) Müllerei.

Die in Fürfurt zu verarbeitenden Abbrände entstammten einer Schwefelsäurefabrik an der Lahn. Der Zinkgehalt der Erze betrug 10 bis 12 Prozent im Durchschnitt, mitunter war er noch höher, mitunter auch etwas niedriger. Das Zink ist in der Hauptsache als Schwefelzink vorhanden, nur etwa der sechste bis achte Teil findet sich in oxydierter Form als Zinkoxyd oder schwefelsaures Zink. Bei gelagertem Material, das lange der Verwitterung ausgesetzt war, ist der Sulfatgehalt ein etwas höherer.

Um die Zinkverbindungen in wasserlösliche Form überzuführen, werden die Abbrände chlorierend geröstet. Die Korngrösse des

angelieferten Rohmateriales ist eine ungleichmässige, neben ziemlich feinem Gut finden sich Stücke von 60 mm Durchmesser und darüber. Durch ein Quetschwalzwerk wird das Korn auf 1,5 mm gebracht. Die Konstruktion der Quetsche ist die übliche. Das in Fürfurt aufgestellte Quetschwalzwerk war imstande, in zehn Stunden 20 bis 25 Tonnen Mahlgut durchzusetzen bei einem Kraftverbrauch von etwa 12 Pferdestärken. Der Antrieb erfolgte mittels Elektromotors. Die Abbrände erhalten einen Zusatz von 18 bis 22 Prozent vom Gewicht des Erzes an denaturiertem Kochsalz (à 95 Prozent *NaCl*). Das Salz war mit den eigenen Abbränden denaturiert. Der Zusatz an Salz ist etwas von dem jeweiligen Zinkgehalt der Abbrände abhängig. Er erfolgt vor dem Passieren des Walzwerkes, um dem Material Gelegenheit zu geben, sich innig zu mischen.

b) Rösterei.

Das Rösten hat den Zweck, die Zinkverbindungen in wasserlösliche Form überzuführen, etwa vorhandene lösliche Eisensalze dagegen unlöslich zu machen. Aus der Müllerei wandert das zerkleinerte Gemenge von Erz und Salz nach dem Rösthaus. Die zum Rösten des Erzes vorgesehenen Öfen sind einetagige Muffelöfen ähnlicher Konstruktion, wie man sie auch zum oxydierenden Rösten anderer Erze in Anwendung findet. In Fürfurt waren erst zwei, später drei Öfen eingebaut. Die Einrichtung der Öfen war bei allen die gleiche. Die äusseren Masse sind etwa 14 m Länge, bei 3 m Breite und 2 m Höhe, die Muffel selbst ist innen etwa 12 m lang und reichlich 2 m breit. Sie ist aus säure- und feuerfesten Formsteinen erbaut. Unterhalb der Muffel ziehen sich vier voneinander getrennte Kanäle hin, welche durch die Pfeiler gebildet werden, auf welchen die Muffel ruht, oberhalb der Muffel ist durch ihr Deckgewölbe und durch ein zweites, um etwa 25 cm höher liegendes Gewölbe ein ungeteilter Hohlraum geschaffen, welcher sich über die ganze Muffel hin erstreckt.

Auf der Oberseite des zweiten Gewölbes sind zum besseren Zusammenhalten der Wärme noch Schutt und Asche in einer Höhe von etwa 20 cm aufgetragen und das Ganze dann gut abgeebnet. Auf dieser Decke laufen Schienengeleise, welche mit den Lagerräumen der Müllerei in einem Niveau liegen und die Zufuhr der zu röstenden Abbrände vermitteln.

Die Beschickung beträgt pro Charge und Ofen etwa 4500 kg Erz mit dem entsprechenden Quantum Salz. Die Einführung des

Gutes erfolgt von oben durch trichterförmige Öffnungen, welche die beiden Gewölbe durchsetzen und durch eiserne Deckel verschliessbar sind. Jeder Ofen hat vier derartige Beschickungstrichter. In der Muffel wird das eingetragene Gemenge gut auf die ganze Bodenfläche verteilt.

Die Feuerung befindet sich an der einen schmalen Seite des Ofens. Sie besteht aus zwei durch eine Zwischenwand getrennten Einzelfeuerungen, deren Verbrennungsgase sich aber in der Höhe der Feuerbrücke vereinigen und gemeinschaftlich durch den Raum zwischen den beiden Gewölben hinstreichen. An der anderen Stirnseite des Ofens fallen sie durch einen senkrechten Kanal nach unten und verteilen sich auf die beiden mittleren horizontalen Kanäle, an deren entgegengesetztem Ende sie durch Queröffnungen in die beiden äusseren Kanäle eintreten, hier wieder nach vorn ziehen, um schliesslich durch den Fuchs nach dem Schornstein auszutreten. Die Muffel wird also von oben und unten in reichlichem Masse von den heissen Feuergasen bestrichen. Die Wärmeausnutzung ist eine verhältnismässig gute.

An den beiden Längsseiten des Ofens befinden sich in Zwischenräumen von 1100 mm, von Mitte Öffnung zu Mitte Öffnung gerechnet, eine grössere Anzahl von Arbeitsöffnungen. Dieselben sind im Licht etwa 30 cm breit, nach dem Innern des Ofens aber konisch erweitert, so dass sie dem Arbeiter ein bequemes Befahren der ganzen Herdfläche gestatten. Durch Eisenbleche können die Arbeitsöffnungen nach Bedarf ganz oder teilweise verschlossen werden.

Nach dem Eintragen der frischen Beschickung in den Ofen wird dieselbe möglichst gleichmässig auf der Herdfläche verteilt. Der Ofen ist von der vorhergehenden Charge noch so heiss, dass sofort ein Abrösten des Gutes beginnt. Die dabei entwickelte Reaktionswärme begünstigt natürlich ein weiteres Fortschreiten des Röstprozesses. Um den Gang der Reaktionen nicht zu überhasten, ist es vorteilhaft und geboten, in den ersten Stunden nur ganz mässig zu heizen. Die Temperatur soll unter Rotglut bleiben. In Zwischenräumen von höchstens einer halben Stunde findet ein kräftiges Durchrühren des Röstgutes mittels eiserner Spatel oder Kratzen statt. Ein sorgfältiges Durchrühren und Bearbeiten ist von wesentlichem Einfluss auf ein gutes Abrösten. Nachdem das Erz etwa vier bis fünf Stunden im Ofen gelagert hat, beginnt man stärker zu heizen, aber auch jetzt noch mit grosser Vorsicht. Die Temperatur soll überhaupt, mit Ausnahme der allerletzten Stunden der Charge,

600 Grad C. nicht überschreiten, so dass beim Hineinsehen in den Ofen während des Rührens das Gut eben eine dunkle Rotglut zeigt, welche vielleicht bei den in der Nähe der Feuerung liegenden Partieen etwas intensiver, bei den nach dem Fuchs zu liegenden etwas schwächer sein mag. Ein grosser Unterschied darf schon aus dem Grunde nicht vorhanden sein, weil das Gut ziemlich an derselben Stelle des Ofens während der ganzen Dauer der Charge liegen bleibt.

Nur in den beiden letzten Stunden, nachdem man sich überzeugt hat, dass das Material bald abgeröstet ist, ist ein stärkeres Erhitzen bis auf deutliche Rotglut vielleicht zu empfehlen, um das Eisen möglichst unlöslich zu machen.

Eine zu hohe Temperatur im Anfang und in der Mitte der Charge verursacht gewöhnlich ein Zusammenkleben des Erzes im Ofen. Nach dem Ziehen und Erkalten backt es zu steinharten Klumpen zusammen, die sich nur äusserst schwer zerkleinern lassen und natürlich auch beim Laugen Schwierigkeiten bereiten.

Die Dauer der Charge beträgt im Durchschnitt etwa 20 bis 22 Stunden. Sie ist abhängig von dem Zinkgehalt und der Art des Erzes. Man erkennt das Ende des Prozesses daran, dass die im Erz anwesenden Eisenverbindungen in unlösliche Form übergegangen sind und ein wässeriger Extrakt des Röstgutes mit einem Gemisch von Ferri- und Ferrocyankalium keine Blaufärbung, sondern nur noch eine schwache Grünfärbung gibt.

Der Verbrauch an Heizkohlen beträgt pro Charge etwa 900 kg. An jedem Ofen sind drei Arbeiter beschäftigt, von denen zwei (an jeder Längsseite einer) das Rühren des Erzes und die Feuerung besorgen; ein dritter ist für die Zufuhr von Kohlen, Abfuhr des gerösteten Gutes nach der Laugerei u. s. w. verantwortlich.

Stahl berichtet von Zinkverlusten durch Verdampfen von Chlorzink bis zu 3,5 Prozent des Gesamtzinkgehaltes. In Fürfurt konnten derartige Zinkverluste nicht nachgewiesen werden, ein Zeichen, dass hier die Rösttemperatur jedenfalls beträchtlich niedriger gehalten wurde.

Auf behördliche Anordnung wurden in den ersten Zeiten die Röstgase durch einen Kondensationsturm geleitet und mit Wasser berieselt, bevor sie in den allgemeinen Essenkanal eintreten durften. Die Wässer des Kondensationsturmes zeigten bei häufigen Prüfungen nur geringe Gehalte an Salzsäure und Eisenchlorid.

Die Röstöfen stehen in kontinuierlichem Betrieb, Reparaturen sind sehr selten.

Nachdem man sich durch sorgfältige Prüfung überzeugt hat, dass die Abröstung vollendet ist, wird durch die Arbeitsöffnungen abgezogen. Das Röstgut bleibt einige Zeit auf der Hüttensohle liegen, um oberflächlich abzukühlen. Später wird es nach der Laugerei gebracht.

c) Laugerei.

Das Laugen hat den Zweck, die wasserlöslichen Bestandteile des Röstgutes zu extrahieren; dieselben bestehen vornehmlich in Chlorzink, Chlornatrium und Natriumsulfat neben geringen Mengen anderer Metallsalze.

Das Auslaugen wird in grossen eisernen Kästen mit etwa 4 qm Bodenfläche vorgenommen. Die Kästen sind mit einem falschen Boden versehen, welcher in einem zwischen zwei durchlochten Eisenplatten befindlichen Kiesfilter besteht. Die untere Eisenplatte ruht auf eisernen Trägern, resp. auf an den Kastenwänden angenieteten Winkeleisen. Der falsche Boden erfüllt den Zweck eines Filters, unter ihm verbleibt noch ein Hohlraum von 12 bis 15 cm Höhe. Jeder Kasten ist mit einem Kran zum Ablassen der Lauge versehen. Diese Kräne münden in eine gemeinsame Leitung, welche den Transport der Laugen nach den verschiedenen Vorratsbehältern und Reservoiren vermittelt. Aus diesen Reservoiren können vermittelst weiterer eiserner Leitungen und Pumpen die Laugen nach jedem beliebigen Laugekasten oder auch nach jedem beliebigen anderen Behälter transportiert werden. Jeder Laugekasten und jedes Reservoir hat eigene Wasser- und Dampfzuleitung.

Das oberflächlich abgekühlte, aber immer noch 200 bis 300 Grad C. heisse Erz wird in den leeren Laugetrog gestürzt, bis derselbe etwa auf 15 cm vom Oberrand gefüllt ist. Ist von früheren Chargen noch ganz erkaltetes Röstgut vorhanden, so kann solches mit dazwischen geworfen werden; man hat aber immer darauf zu sehen, dass die Temperatur des Gemenges nicht unter 200 Grad fällt. Für gewöhnlich genügen zwei Chargen zur Beschickung eines Kastens. Hierauf lässt man vorsichtig Wasser zulaufen, welches unter heftigem Zischen in das Erz eindringt. Nach etwa zwei Stunden steht letzteres ganz unter der Flüssigkeit. Die Flüssigkeit kocht noch einige Stunden heftig fort, die anfänglich starke Entwickelung von Wasser- und auch Säuredämpfen (HCl) hat dagegen

vollständig nachgelassen. Man lässt die Lauge abkühlen, was in etwa zwölf Stunden geschehen ist, um sie dann durch den falschen Boden unten abzuziehen und nach grossen eisernen Reservoiren zu führen. Da die Lauge vor dem Abziehen die Kiesfilter passieren muss, so läuft sie fast ganz klar ab. Die erste Rohlauge hält bis zu 20 Prozent Zink und sehr viel Glaubersalz. Es ist daher dringend zu empfehlen, ihre Temperatur vor der Förderung nach den Reservoiren nicht unter 50 bis 40 Grad C. sinken zu lassen, weil sonst leicht Glaubersalz auskristallisiert, in langen Nadeln die Masse durchwächst und sehr schwer wieder zur Lösung zu bringen ist. Meistens muss in solchen Fällen Dampf zur Anwendung kommen, für welchen Zweck jeder Laugekasten mit einer Dampfzuleitung versehen ist. Das weitere Extrahieren des im Kasten zurückgebliebenen Erzrückstandes geschieht durch mehrmaliges Aufpumpen und Ablassen von weniger konzentrierten Laugen, Bäderablaugen, Waschwässern u. s. w., und zwar verfährt man dabei zweckmässig in der Weise, dass auf die noch reichhaltigen Erze auch reichere Laugen gebracht werden, und umgekehrt. Man wahrt so einerseits die Tendenz des Gegenstromprinzipes und verhindert anderseits die Abscheidung von Zinkoxydhydrat durch Zersetzen hochkonzentrierter basischer Zinksalze beim Zusammentreffen mit Wasser oder sehr verdünnten Lösungen. Am Ende des Prozesses wird der Rückstand noch ein- bis zweimal mit Wasser ausgewaschen. Nur diese letzten Waschwässer werden unter Umständen abgelassen, wenn ein allzu grosser Vorrat an armen Laugen vorhanden ist, die anderen durchwandern die einzelnen Kästen, bis sie genügend an Zink angereichert sind, um als Rohlauge gelten zu können. Die Rohlaugen sollen, abgesehen von der allerersten Lauge, nicht über 10 bis 11 Prozent Zink enthalten.

Den Zinkgehalt suchen die Arbeiter durch Spindeln mit dem Aräometer festzustellen. Die annähernd gleich haltigen Laugen laufen in dieselben Reservoire.

Der Prozess des Laugens für die in einem Kasten befindliche Erzmenge nimmt acht bis zehn Tage in Anspruch, im Sommer etwas kürzere, im Winter etwas längere Zeit. Bei stärkerer Kälte macht sich oft ein lästiges Auskristallisieren von Glaubersalz bemerkbar, in welchen Fällen man ebenfalls Dampf zu Hilfe nehmen muss, was man sonst gern vermeidet.

Die entzinkten Abbrände werden nach Beendigung des Prozesses ausgeworfen und zum Trocknen gelagert. Die Analyse des getrockneten Materiales erzielt im Durchschnitt:

Fe	54	bis	56	Prozent.	
Zn	1,4	„	1,5	„	{ wovon 0,05 bis 0,10 Prozent in wasserlöslicher Form.
SiO_2	12	„	15	„	
Al_2O_3	4	„	5	„	
$CaSO_4$	0,7	„	0,8	„	
			u. s. w.		

Eine vollständige Extraktion des Zinkes findet also nicht statt, etwa 1,5 Prozent bleiben im Erz zurück, wahrscheinlich als Schwefelzink oder auch als kieselsaures Zink.

Die entzinkten Abbrände fanden nach einigen Misserfolgen später ganz gute Abnahme als Eisenerz, so dass die Idee, dieselben zu brikettieren, wieder aufgegeben werden konnte. Hindernd standen anfangs ihrem Verkauf ihre sandartige Form und der Zinkgehalt von 1,5 Prozent entgegen. Das Brikettieren des Materiales macht übrigens keine Schwierigkeiten.

d) Reinigung.

Die auf oben beschriebene Weise erzielten Rohlaugen bestehen in einem Lösungsgemisch von hauptsächlich Zinkchlorid, Natriumchlorid und Natriumsulfat. Natriumsulfat ist als Verunreinigung zu betrachten und muss mithin entfernt werden. Als weitere Verunreinigungen können geringe Mengen gelöster Salze von Kupfer, Blei, Kadmium, Arsen, Thallium, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt u. s. w. in Betracht kommen. Auch sie müssen vor der Elektrolyse ausgefällt werden.

Entfernung des schwefelsauren Alkalis.

Das Natriumsulfat kann man entweder durch Erhitzen der Laugen oder durch Abkühlen derselben abscheiden. Bei etwa 100 Grad C. fällt schwefelsaures Natrium als Salz mit einem Molekül Wasser aus, unter 0 Grad dagegen als solches mit 10 Mol. Wasser. Der erstere Weg wurde zunächst eingeschlagen. Indessen schien er nicht empfehlenswert. Beim Erhitzen der Laugen in gusseisernen Pfannen fällt das Salz zwar bald aus, ist aber nie rein, sondern hält stets beträchtliche Mengen Zink (bis zu 7 Prozent). Das Salz muss also unter allen Umständen umkristallisiert werden, wodurch allerdings ein Glaubersalz von grosser Reinheit erhalten wird. Sodann ist beim Sieden der Lauge grosse Vorsicht zu beobachten. Das ausgefällte Salz zeigt das lebhafteste Bestreben, an den Wänden der Pfannen, namentlich an den Stellen, die direkt vom Feuer bestrichen werden, festzubacken, und ist später nur mit Hammer

und Meissel wieder zu entfernen. Die Pfannen werden dadurch sehr in Mitleidenschaft gezogen. Durch fleissiges Rühren und stetiges Ausschöpfen des ausgefällten Salzes lässt sich diesem Übelstand zwar einigermassen entgegenarbeiten, aber scheinbar doch nicht ganz abhelfen. In Fürfurt gingen trotz aller Achtsamkeit bald zwei Pfannen durch Springen verloren.

Es bleibt somit übrig, das Salz durch Abkühlen zu entfernen. Aus den Rohlaugen scheidet sich nach einiger Zeit schon von selbst eine gewisse Menge von Glaubersalz in langen Kristallnadeln aus. Dieselben sind fast zinkfrei, sobald die Laugen nicht zu konzentriert sind, d. h. nicht viel über 10 Prozent Zink enthalten. Bei höherer Konzentration fällt ein Zink-Natrium-Doppelsalz aus, das in seiner Zusammensetzung je nach den Verhältnissen wechselt. Ich habe solche Doppelsalze analysiert, die über 15 Prozent Zink enthielten. Dieselben müssen natürlich ebenfalls umkristallisiert werden.

Zum Abkühlen der Laugen wurde eine Kühlanlage, System Linde, eingebaut, deren Einrichtung ich als bekannt voraussetze. Es waren erst zwei, später drei Kühler vorhanden. Jeder Kühler konnte für sich betrieben werden, aus Sparsamkeitsrücksichten hielt man möglichst das ganze System gleichzeitig in Betrieb. Der Kraftverbrauch betrug für alle drei Kühler 15 bis 16 Pferdestärken, bei nur einem Kühler dagegen 7 bis 8 Pferdestärken. Die Laugen wurden auf — 5 bis — 6 Grad C. herab gekühlt, weiter zu gehen, erwies sich als unnötig, da bei dieser Temperatur schon alles Salz ausgefällt war. Die Dauer der Charge währt gegen acht Stunden im Winter, bis gegen 14 Stunden im Sommer. Sie ist selbstverständlich sehr von der Temperatur des Kühlwassers abhängig.

Das Gemisch von Lauge und Salz wird nach Beendigung der Charge in unter den Kühlern montierte Nutschen (eiserne Kästen) abgelassen, die mit einer einfachen Filtriereinrichtung versehen sind. Nachdem die Lauge abgesaugt worden ist, wird das auf dem Filter verbliebene Salz drei- bis viermal mit kaltem Wasser vorsichtig bedeckt und das Waschwasser hierauf ebenfalls abgesaugt. Die Chlorzink-Chlornatriumlaugen gehen zur weiteren Reinigung, die Waschwässer zurück in die Laugerei. Das ausgefällte Glaubersalz ähnelt in seinem Aussehen täuschend frisch gefallenem Schnee und ist von technisch vorzüglicher Reinheit. Es hält noch 0,05 bis 0,07 Prozent Zink als Chlorzink. Um ein rein weisses Produkt zu erzielen, muss man die Vorsicht gebrauchen, die Rohlaugen vor dem Kühlen vollständig abklären zu lassen, was nur wenige Tage in Anspruch nimmt.

Nach einiger Zeit nimmt das Salz trotzdem einen schwach gelblichen Ton an, was wahrscheinlich einem geringen Gehalt an Eisenoxydulsalz zuzuschreiben ist, das sich allmählich an der Luft in Eisenoxyd umsetzt. Das Glaubersalz fand bald guten Absatz in chemischen Färbereien, auch eignet es sich nach dem Entwässern vortrefflich zur Glasfabrikation.

Wir haben also sowohl in diesem Salz, wie in den eisenreichen Laugereirückständen willkommene Nebenprodukte gewonnen, worin ein in ökonomischer Hinsicht beachtenswerter Vorzug des Verfahrens erblickt werden darf.

Entfernung der anderen Verunreinigungen.

Die gekühlte Lauge enthält gewöhnlich noch 0,5 Prozent Schwefelsäure neben den anderen oben angeführten Verunreinigungen. Von diesen fällt man Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt zweckmässig als Oxyde, Sesquioxyde, Superoxyde u. s. w. durch Zusatz eines Gemisches von Chlorkalk und feinst gemahlenem Marmor.

Als Fällungsgefässe benutzt man grosse eiserne oder auch hölzerne Bottiche, die mit säurefestem Material ausgekleidet sind. Auskleidungen mit Bleiblech werden von der chlorhaltigen Lauge stark angegriffen und sind bald reparaturbedürftig. Die Bottiche sind verschliessbar und mit einem hölzernen Rührwerk versehen, welches mit Blei beschlagen ist.

Der Prozess vollzieht sich am besten bei einer Temperatur von 40 bis 50 Grad C. Man wärmt daher die Kühllaugen vor der Behandlung mit Chlorkalk in eisernen Gefässen auf diese Temperatur vor. Der Chlorkalk wird nicht als solcher, sondern als Chlorkalkwasser zugesetzt. Der Fällungsprozess ist beendet, sobald in einer Probe filtrierter Lauge freies Chlor nachzuweisen ist. Die Lauge darf ferner mit Rhodankalium keine Rotfärbung mehr ergeben und selbst nach längerem Kochen mit Chlorkalkwasser keine Ausscheidung von Mangan zeigen. Gleichzeitig wird mit den genannten Metallen fast sämtliche Schwefelsäure ausgefällt bis auf die geringen Spuren, als welche sie in Form von gelöstem Gips in der Lauge vorhanden sein kann.

Nach dem Abkühlen wird die Lauge filtriert, indem man sie mittels einer Membranpumpe durch eine Filterpresse drückt. Die Laugenleitungen bestehen in Tonröhren, da ein anderes Material nicht widerstandsfähig genug ist.

Der in der Presse zurückbleibende Schlamm wird mehrmals ausgewaschen und dann auf die Halde gefahren. Er hält

stets verhältnismässig viel Zink (bis zu 13 Prozent), was trotz vielfacher Bemühungen auf billige Weise nicht wieder zu gewinnen war.

Die aus der Filterpresse abfliessende Lauge fliesst in verschlossen gehaltene Gefässe, die mit säurefestem Material ausgekleidet sind. Trotzdem der Gehalt an freiem Chlor 0,01 Prozent nicht übersteigt, ist der Geruch ein sehr intensiver und die Umgebung stark belästigender. Man sucht daher die Laugen, wenn irgend möglich, sofort weiter zu verarbeiten. Der Verschleiss an Apparatur ist bei dem Chloren der Laugen ziemlich bedeutend, namentlich leiden Pumpen, Filterpressen, Filtertücher ganz ausserordentlich.

Die gechlorten Laugen halten noch etwas Blei, Kupfer und geringe Spuren von Thallium, Arsen u. s. w. Diese Metalle sind sämtlich elektronegativer als Zink und deshalb durch metallisches Zink ausfällbar. Man verwendet dazu Zinkstaub und führt die Fällung in eisernen Bottichen ähnlicher Konstruktion wie die Chlorkalkbottiche aus. Die Ausnutzung des Zinkstaubes gestaltet sich zu einer fast quantitativen, wenn man nach der Fällung die Lauge im Bottich abklären lässt und nur diese Kläre abzieht. Durch die neu eingetragene Lauge wird dann das von der vorhergehenden Charge etwa noch nicht ganz verbrauchte Zink vollständig verwertet. Diese Massregel hat auch den Vorteil, dass die Rührbottiche keiner besonderen Schutzbekleidung bedürfen. Das in den Laugen enthaltene freie Chlor wird im Augenblick seines Eintretens durch den zurückgebliebenen Zinkstaub zerstört. Von Zeit zu Zeit muss natürlich der Schlamm aus den Rührern entfernt werden. Er besteht in der Hauptsache aus Blei und Kupfer. Eine Verwendung fand derselbe vorläufig nicht.

Der Fällungsprozess mit Zinkstaub vollzieht sich in kurzer Zeit und schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn, wie in unserem Falle, kein Kadmium vorhanden ist, und wenn auf die Ausfällung der letzten Spuren von Thallium verzichtet wird. Liegt dagegen die Notwendigkeit vor, diese beiden Metalle vollständig zu entfernen, so muss man die Fällung bei höherer Temperatur (50 bis 60 Grad C.) vornehmen, ebenso beansprucht dieselbe dann eine längere Zeit. Kadmium und Thallium folgen in der elektrochemischen Spannungsreihe dem Zink so unmittelbar, dass sie durch dieses Metall nur schwer ausfällbar sind. Im übrigen empfiehlt sich auch bei Abwesenheit von Kadmium und Thallium die Anwendung einer Temperatur von etwa 40 Grad C., da der Prozess dabei schneller und besser verläuft.

Nach dem Abkühlen, resp. Klären der gezinkten Lauge wird dieselbe ebenfalls durch eine Filterpresse geschickt, um sie von den wenigen noch suspendierten Metallteilchen zu befreien.

Nach dem Filtrieren läuft die Lauge in dafür vorgesehene eiserne Reservoire. Ihrer Zusammensetzung nach besteht sie aus einem Gemisch von Chlorzink und Chlornatrium mit nur sehr geringen Beimengungen an fremden Bestandteilen.

Im Durchschnitt hält sie:

Zink	9,0	bis	9,5	Prozent,		
Chlor	23,0	„	24,0	„		
Schwefelsäure .	0,05	„	0,10	„	(wahrscheinlich als Gips),	
Thallium . .	in Spuren,					
Blei	„	„				
Eisen	in kaum nachweisbaren Spuren,					
Mangan . . .	nicht nachzuweisen,					
Kupfer . . .	„	„				
Nickel . . .	„	„				
Arsen . . .	„	„				

Die Anwesenheit von Thallium konnte mit Jodkalium fast stets festgestellt werden, da eben aus Sparsamkeitsrücksichten auf seine vollständige Ausfällung verzichtet wurde. Es fand sich selbstverständlich auch später im Elektrolytzink wieder.

Ausser den genannten Bestandteilen hält die Lauge eine gewisse Menge von Zinkoxyd in Lösung, welcher Umstand sich in einer entsprechenden Alkalität äussert. Dieselbe beträgt je nachdem 0,06 bis 0,10 Prozent.

Diese Lauge bildet das Rohmaterial für die Elektrolyse.

II. Die elektrolytische Zersetzung der Chlorzinklaugen.

Für die Elektrolyse war in Fürfurt ein einziger grosser Raum vorgesehen, welcher neben den Bädern nur noch die notwendigsten Reservoire für Laugen, einige Pumpen und Rührwerke zur Reinigung der Ablaugen enthielt.

a) Die elektrolytischen Bäder.

Wir beginnen mit der Beschreibung der elektrolytischen Bäder selbst. Die Bäder für die Chlorzinkelektrolyse nach Hoepfner wurden von jeher aus Holz angefertigt, und zwar verwendete man dazu bestes Pitsh pine-Holz. Man glaubte, dass der reichliche Harzgehalt dieses Holzes dasselbe besonders widerstandsfähig gegen ätzende Laugen und undurchlässig gegen Flüssigkeiten mache. Die

Folge hat gelehrt, dass diese Voraussetzungen unzutreffend sind. Gerade der Gehalt an Harz scheint Veranlassung zu einer frühzeitigen Zerstörung der Holzteile zu geben. Das Harz wird durch

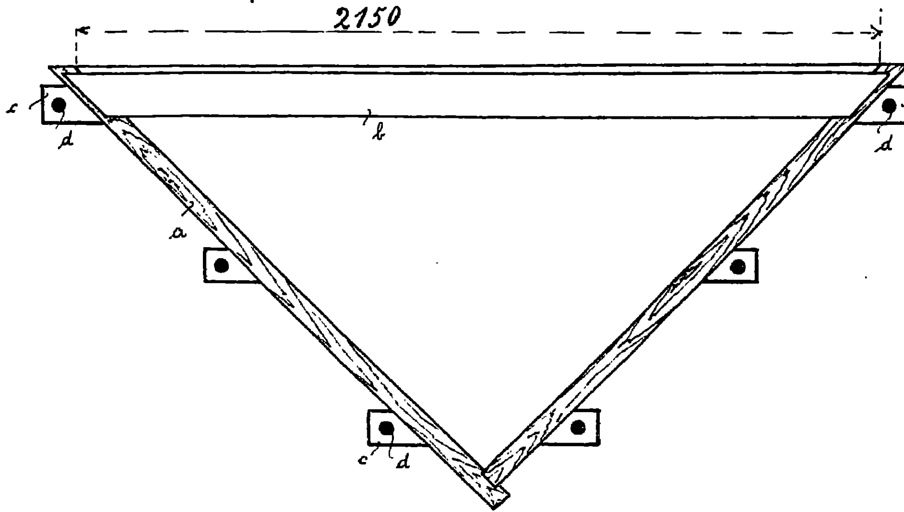


Fig. 13.

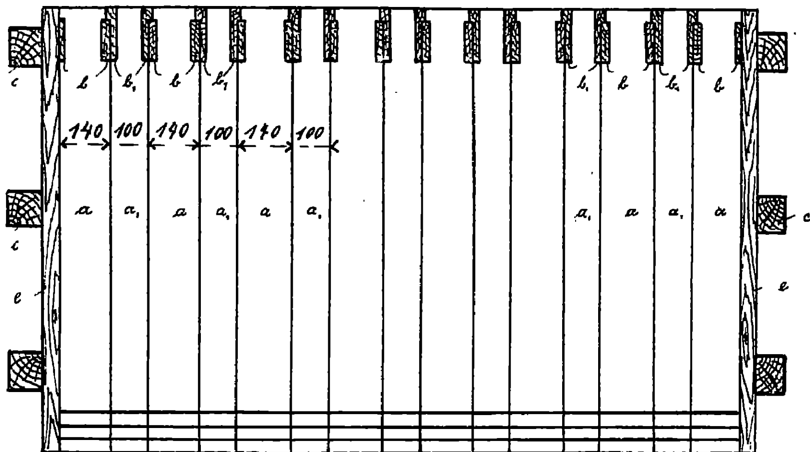


Fig. 14.

die Chlorzinklauge allmählich verseift und ausgelaugt, wodurch natürlich das ganze Gewebe in Mitleidenschaft gezogen wird. Die Oberfläche des Holzes wird mürbe und morsch, so dass man nach verhältnismässig kurzer Zeit dünne Schichten bequem mit dem Fingernagel abkratzen kann.

Hieraus geht hervor, dass in Hinsicht auf Widerstandsfähigkeit gegen die Laugen gerade ein harzarmes Holz mehr geeignet erscheint. In dieser Richtung mit verschiedenen Hölzern vorgenommene Versuche zeigten, dass unter ihnen Weissbuche am dauerhaftesten ist. Verfasser hat später noch mehrmals Gelegenheit gehabt, Weissbuchen-

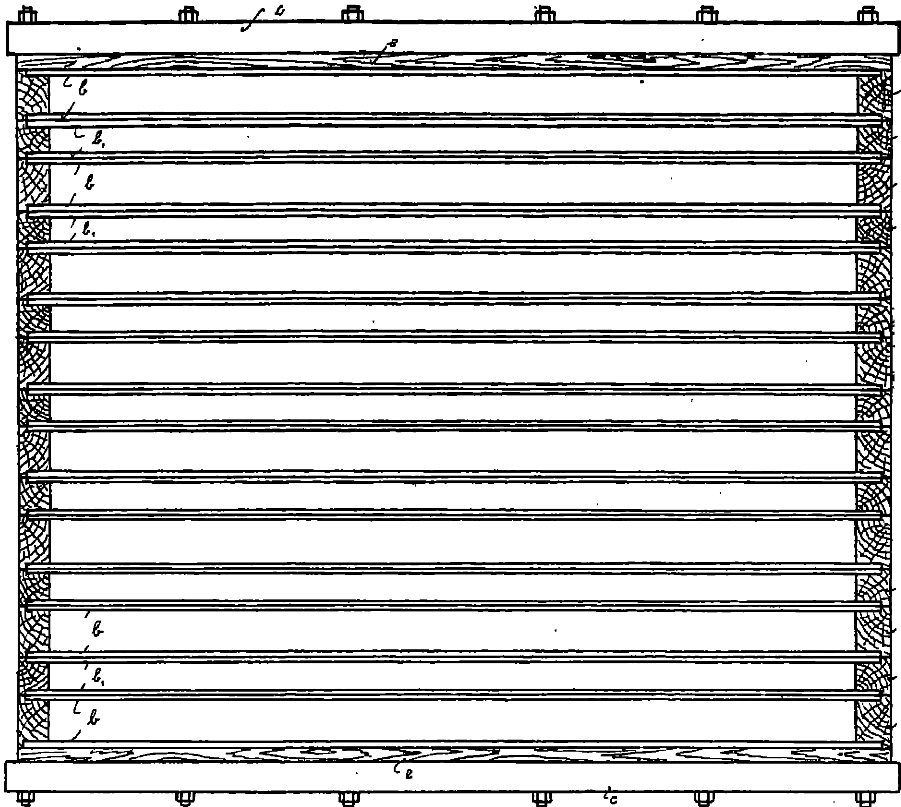


Fig. 15.

holz in der Chlorzinkelektrolyse zu verwenden, und fand dabei immer wieder, dass es allen anderen ihm bekannten Hölzern vorzuziehen ist.

Es ist jedoch durchaus nicht einzusehen, weshalb man gerade nur Holz zur Konstruktion der Bäder benutzen soll, da andere Stoffe, wie säurefeste Materialien u. s. w., sich vielleicht ebenso geeignet erweisen dürften.

Die ersten Bäder, die benutzt wurden, waren nach Art einer Filterpresse konstruiert. Das ganze Bad setzte sich aus einzelnen dreieckigen Holzrahmen zusammen, die durch kräftige Verankerungen

fest aneinander gepresst werden konnten. Zwischen je zwei Rahme liegen Diaphragmen oder Membranen, welche den Gesamtraum i einzelne Zellen für die Anoden und Kathoden sondern. Ein Ba besteht aus acht Anoden- und sieben Kathodenzellen. Dichtunge von Asbest oder einem anderen passenden Material zwischen de Rahmen sollen das Durchsickern der Laugen verhüten. Nach obe sind die Rahmen offen, an Stelle der dritten Seite sind rechts un links nur schmale Querleisten in die beiden anderen Rahmenschenke eingezapft. In den Fig. 13 bis 15 sind a, a ... und a_1, a_1 ... di Holzrahmen, von denen a, a ... den Anodenzellen und a_1, a_1 .. den Kathodenzellen entsprechen. Erstere sind 140 mm, letzter 100 mm breit. Zwischen diesen Rahmen und den Querleisten b, b .. bezw. b_1, b_1 ... werden die Diaphragmen festgehalten, die in de Figuren nicht besonders zu sehen sind. Die Querleisten der Kathoden rahmen sind etwas höher, als diejenigen der Anodenrahmen. E entsteht auf diese Weise eine Art Rinne, welche später behufs gas dichten Abschlusses der Anodenzellen vergossen wird. c, c ... sin Verankerungsbalken, welche, durch Stabeisen d, d ... miteinande verbunden, die Rahmen a, a_1 ... und die hölzernen Verschlussdeckel e, fest zusammenhalten. Die Länge des Bades im Licht beträgt 1820 mm seine Breite oben 2150 mm.

Wie wir gesehen haben, ist das ganze Bad durch die Dia phragmen in 15 gesonderte Räume geteilt. Der Elektrolyt is ursprünglich derselbe für die Anoden- wie Kathodenzellen. Da sic aber die Chlorzinklauge an den Anoden bald stark mit dem elektro lytisch erzeugten Chlor anreichert, und man annehmen durfte, das sich infolgedessen beim Austritt der Anodenlauge in die offene Kathodenzellen heftiger Chlorgeruch bemerkbar machen würde, s wurde für die beiden Zellengruppen eine passende Zirkulation ein gerichtet. Auch glaubte man, dass beim Passieren der chlorreiche Anodenlauge an den Kathoden die kathodischen Vorgänge nachteili beeinflusst werden könnten. Diese Ansicht ist nicht erwiesen.

Die Zirkulation der Laugen sollte im Zickzack vor sich gehen um namentlich dem Kathodenelektrolyten Gelegenheit zu geben, sic seines Zinkgehaltes in möglichst gleichartiger Weise zu entäussern Der Übergang der Lauge aus der einen Zelle in die nächste gleich namige wird durch Bohrungen in dem Rahmen bewerkstelligt. Fig. 1 zeigt beispielsweise die Anordnung zur Zirkulation der Anodenlauge wie sie durch das D. R.-P. Nr. 58133 vom 24. Februar 1889 vor gesehen ist. Der Weg, den die Lauge nimmt, ist durch Pfeil angedeutet. Sie soll oben bei A in die erste Zelle einfliessen

unten bei *B* und *C* in die nächste übergehen, diese oben bei *D* verlassen, um bei *E* in die übernächste einzutreten und so in der Richtung der Pfeile im Zickzack fortwandern, bis sie schliesslich bei *Z* aus dem Bade abfliesst. Die Zirkulation der Kathoden-

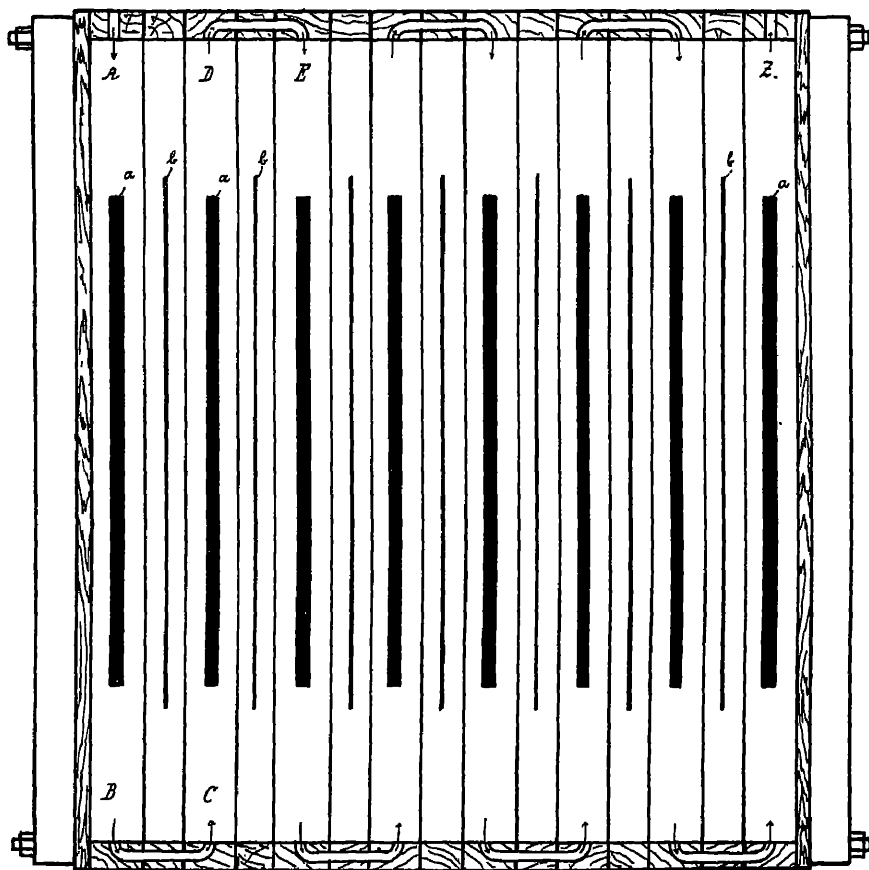


Fig. 16.

flüssigkeit vollzieht sich in ähnlicher Weise. *a*, *a* ... sind in der Figur die Anoden, *b*, *b* ... die Kathoden.

Diese Anordnung hat den grossen Nachteil, dass die Übergänge der Laugen aus der einen Zelle in die übernächste nach dem Zusammensetzen des Bades vollständig unzugänglich geworden sind und nicht mehr beaufsichtigt werden können. Die geringste Unregelmässigkeit kann eine Verstopfung in einer der Bohrungen hervorrufen, ohne dass man den geringsten Anhaltspunkt hat, wo dieselbe zu suchen ist.

Es bleibt in solchen Fällen nichts anderes übrig, als den ganzen Apparat auseinander zu nehmen.

Eine gewisse Abhilfe in dieser Beziehung erreichte man dadurch, dass man die Querbohrungen in dem Rahmen durch einen Doppel-

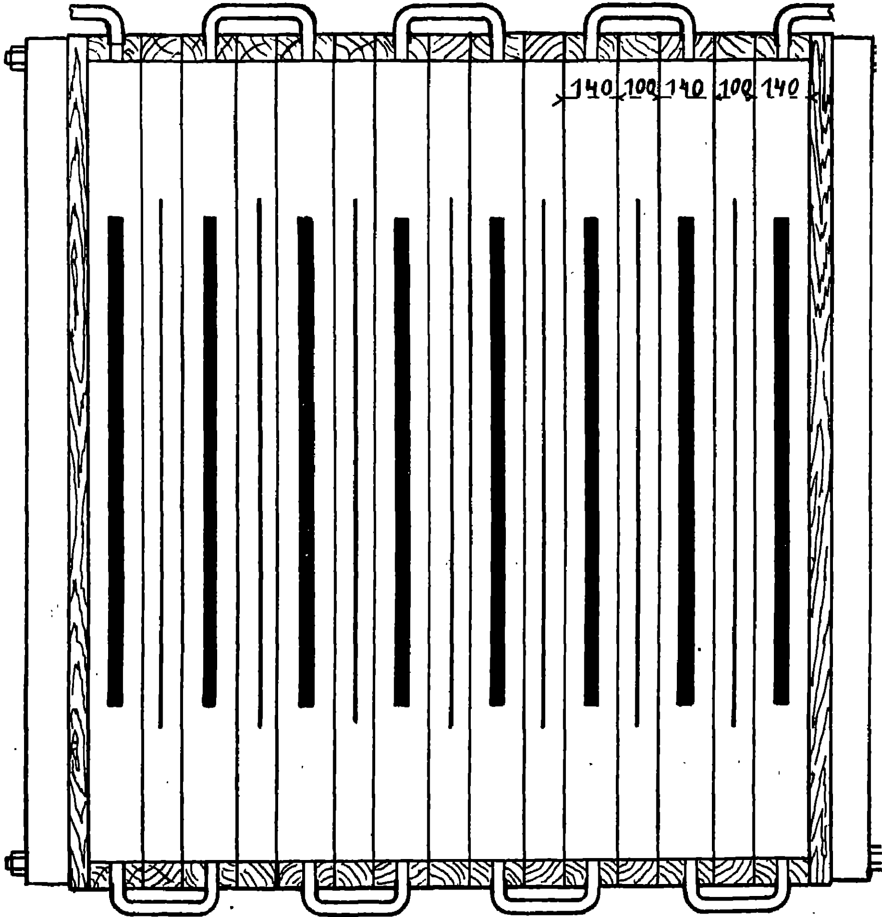


Fig. 17.

krümmer aus Glas ausserhalb des Bades ersetzte. Fig. 17 zeigt die Einrichtung. Trat jetzt eine Verstopfung ein, so war wenigstens Ort und Stelle derselben leicht aufzufinden und konnte, nach Ablassen der Lauge, ohne ein Auseinandernehmen des Bades beseitigt werden. Anderseits hat das Bad aber durch diese Einrichtung 30 Bohrungen erhalten, die durch die Rahmen von innen nach aussen führen. Diese 30 Öffnungen vollständig abzudichten und dicht zu erhalten,

ist keine kleine Aufgabe. Doch auch abgesehen davon, ist die Konstruktion des ganzen Bades eine derartige, dass beim Fehlerhaft-

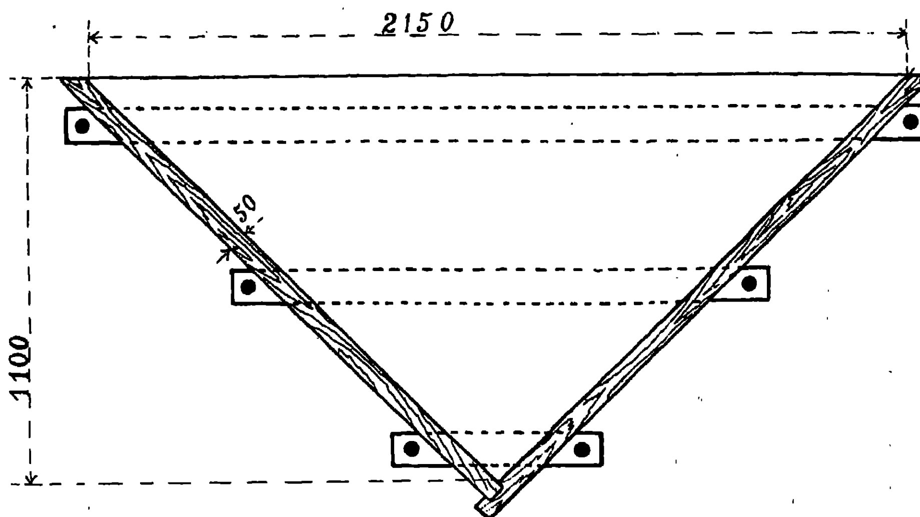


Fig. 18.

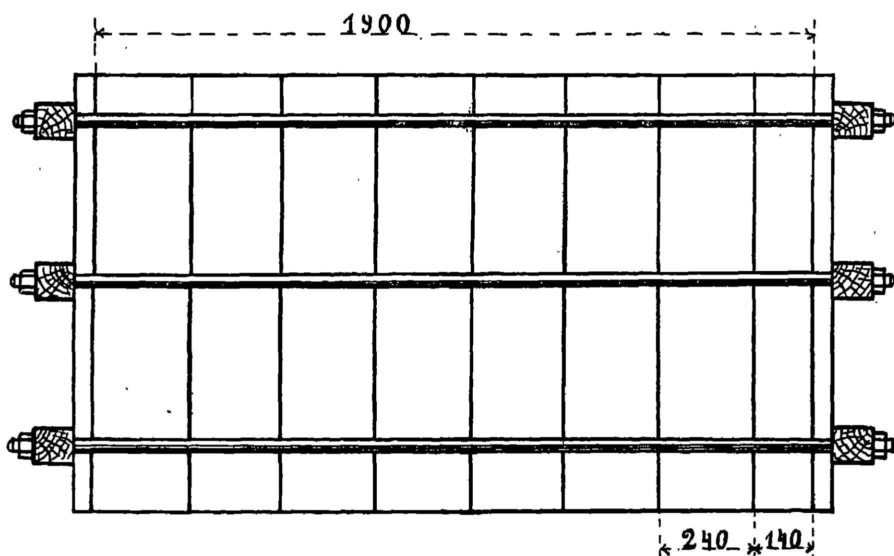


Fig. 19.

werden eines Teiles meist der ganze Apparat in Mitleidenschaft gezogen wird. Sobald nur eine Membran gerissen, nur eine Dichtung zwischen zwei Rahmen durchlässig geworden ist, muss das ganze

Bad auseinander genommen werden. Solche Störungen sind jedoch kaum zu vermeiden. An und für sich unbedeutende Reparaturen erfordern auf diese Weise einen grossen Arbeitsaufwand. Durch das wiederholte Zerlegen und Wiederzusammensetzen des Bades wird ausserdem ein frühzeitiger Verschleiss der einzelnen Teile hervorgerufen.

Eine wesentliche Verbesserung wurde durch Einführung der sogen. einsetzbaren Anoden erzielt. Die Idee dieser Einrichtung stammt meines Wissens von dem Fabrikbesitzer G. Throm-Giessen. Das Wesen der Änderung bestand darin, dass man aus ähnlichen

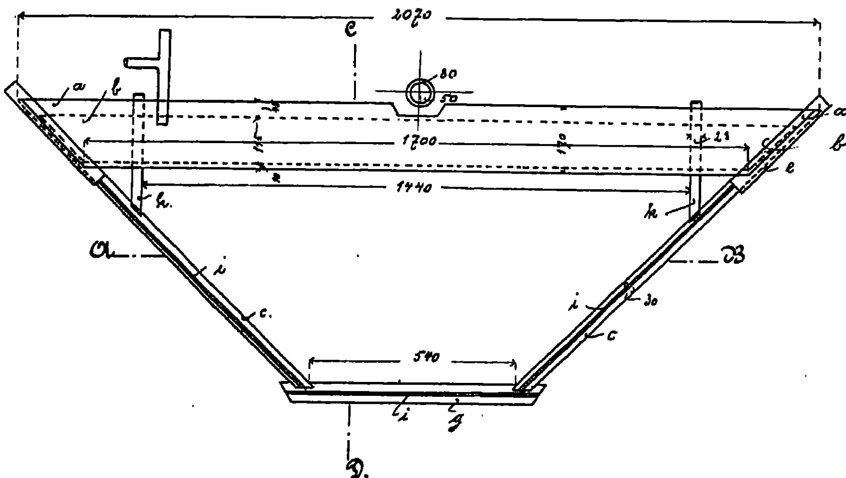


Fig. 20.

Rahmen wie früher, aber unter Auslassung der oberen Querleisten und ebenso der Membranen zwischen den einzelnen Rahmen mit Hilfe der Verschlussplatten einen oben vollständig offenen Kasten herstellte, der nach unten spitz zuläuft. Dieser Kasten nimmt die Lauge und die einsetzbaren Anodenzellen auf. Kasten und Anodenzellen bilden zusammen den elektrolytischen Bäderapparat. Die Grösse des Bades blieb dabei ziemlich dieselbe wie vordem, nur konnte man jetzt zur Herstellung des Kastens breitere Rahmen verwenden, um weniger Dichtungsstellen zu haben. Für einen Kasten gebrauchte man sieben Holzrahmen, je 240 mm breit, und ein Rahmen von 140 mm. Inklusive Dichtung (Asbestpappe) beträgt jetzt die Länge des Bades im Licht etwa 1900 mm bei einer Breite von 2150 mm oben. Fig. 18 u. 19 zeigen die Anordnung.

Die Anodenzellen sind nach allen Seiten hin vollständig abgeschlossene Räume. Sie werden derart in den Bäderkasten eingesetzt, dass zwischen zwei benachbarten Zellen immer ein Zwischenraum von 100 mm Breite bleibt. Dieser Zwischenraum bildet die offene Kathodenzelle. Die Anodenzelle ist durch sechs Flächen begrenzt und abgeschlossen. In ihrer Form passt sie sich der Gestalt des Bäderkastens an. Sie ist oben ebenfalls breiter und verjüngt sich nach unten, läuft aber nicht ganz in eine Spitze aus, sondern ist abgestumpft. Die beiden hierdurch gebildeten Grenzflächen sind Trapeze, während die vier übrigen Seiten die Form von länglichen Rechtecken haben. An Hand der Fig. 20 bis 23 wollen wir versuchen, die Kon-

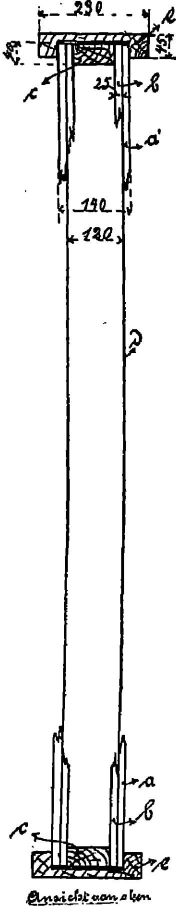


Fig. 21.

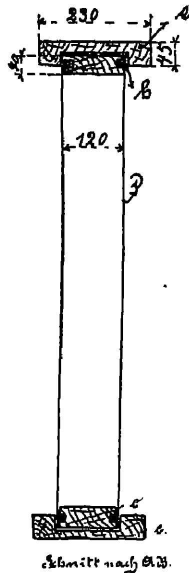


Fig. 22.

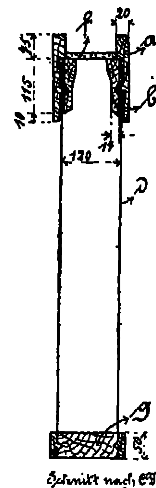


Fig. 23.

struktion zu erläutern. Fig. 20 zeigt die Zelle im Längsschnitt, Fig. 21 dieselbe in der Ansicht von oben. Fig. 22 u. 23 sind Schnitte nach *A-B*, bezw. *C-D*. In den Figuren sind *c*, *c* zwei Seitenplanken in Rechtecksform, die unten mit der Bodenplanke *g* verzapft und oben durch die Querleisten *a*, bezw. *b* gegeneinander fest verbunden sind. Diese Holzteile bilden gewissermassen das Gerüst der Zelle. Die Planken sind auf beiden Seiten mit Nuten *i*

versehen, in welche eine Feder *h* passt. Von den beiden Querleisten ist die innere, weniger hohe *b* in die Planken *c* eingezapft. Einige Centimeter oberhalb ihres unteren Randes hat sie ebenfalls eine Nut oder Rille erhalten, in welche eine gegenüber liegende Feder der darauf sitzenden äusseren und höheren Querleiste *a* passt. In diese Nuten *i* wird das Diaphragma *d* eingeklemmt und durch die Feder *h* und die äussere Querleiste festgehalten. Die Federn ihrerseits werden durch Klammern *e* in die Nuten und gegen die Planken gepresst. Die Befestigung des Diaphragmas ist aus den Fig. 22 u. 23 zu ersehen. In der Ansicht von oben, dargestellt durch Fig. 21, ist die Membran eigentlich nicht sichtbar, aber der Deutlichkeit halber doch eingezeichnet. *k* sind hölzerne Versteifungen. Auch sonst sind mancherlei Verstrebungen, Verschraubungen u. s. w. zur Erzielung einer grösseren Festigkeit des Zellengerüstes angebracht. Etwaige Eisenteile müssen dabei natürlich gut isoliert sein.

In den durch die Diaphragmen, die beiden Seitenbohlen und die Bodenplanken gebildeten Hohlraum kommen die Anoden zu stehen. Dieselben ragen einige Centimeter über den Oberrand der Zelle empor. Zwischenräume, welche die Anoden in der Höhe der Oberkante der inneren Querleiste *b* unter sich lassen, werden mit dünnen Brettchen *f* sorgfältig ausgefüllt und die dadurch entstandenen Rinnen nachträglich mit Pech, Teerpech oder sonst geeignetem Material vergossen. Die Zelle ist jetzt also nach allen Seiten hin vollständig abgeschlossen.

Die Anoden.

Als Anodenmaterial kam in Fürfurt nur Kohle in Verwendung. Man arbeitete also mit unlöslichen Anoden. In den ersten Zeiten benutzte man als Anoden den Retortengraphit der Gasanstalten. Dieselben bringen diesen Graphit in unregelmässig geformten Platten von verschiedener Grösse auf den Markt. Für die Verwendung im Bad müssen die Platten in Stäbe von passender Grösse geschnitten werden. Dieser Umstand ist in mehr als einer Beziehung von nachteiliger Einwirkung auf den Betrieb. Das Zerschneiden der Kohlen erfordert einen grossen Aufwand an Arbeitskraft, wobei die Härte des Materials einen grossen Verschleiss an Säge- und Schneidewerkzeug zur Folge hat. Durch den beim Zerteilen entstehenden feinen Kohlenstaub gestaltet sich die Arbeit zu einer höchst ungesunden, abgesehen davon, dass der Staub auch sonst sehr lästig für die Umgebung ist. Die Unregelmässigkeit der Platten bringt es mit sich, dass grosse Mengen wertlosen Abfalls entstehen. Dabei erwies sich der Retortengraphit im Betrieb als keineswegs besonders haltbar, vielmehr zerfiel

er je nach seiner Qualität früher oder später, jedenfalls aber immer verhältnismässig bald unter der Einwirkung des Chlors zu einem sandartigen Pulver. Man hat also unter allen Umständen mit einem hohen Verbrauch an Anodenmaterial zu rechnen. Dies verteuert einerseits den Betrieb, anderseits erscheint die Frage nicht unberechtigt, ob die Gasanstalten überhaupt im stande sein dürften, für ausgedehnte Anlagen immer gutes Material in genügender Menge zu beschaffen. Kostet jetzt der Graphit schon 100 Mk. pro 100 kg, so musste man mindestens auf eine weitere Preiserhöhung gefasst sein. Es ist daher leicht einzusehen, dass man nach Ersatz suchte.

Hoepfner schlug vor, Mehrfachschwefeleisen [1]) oder Ferrosilicium [2]) als Anodenmaterial zu verwenden. Die Stäbe aus Mehrfachschwefeleisen soll man in der Weise herstellen, dass man sie aus Blöcken dieses Materials ausschneidet, oder sie durch Pressen aus Schwefelkiespulver unter Zugabe eines geeigneten Bindemittels formt oder sie schliesslich aus geschmolzenem Schwefelkies giesst, nötigenfalls unter Zusatz von Schwefel.

Von den Ferrosiliciumanoden heisst es: Da Kohlen zu teuer sind, so nehme man Anoden aus Ferrosilicium. Dieselben sind leicht herzustellen und sehr haltbar. Das Material ist besonders geeignet für die Elektrolyse von Chlorzink, Säuren u. s. w.

Beide Anodensorten sind nicht zu betriebsmässiger Verwendung gelangt. Die Stäbe aus Mehrfachschwefeleisen sind schwer zu fabrizieren und leiten schlecht, Ferrosilicium ist lange nicht so haltbar, als Hoepfner angenommen hatte. Von elektrolytischem Chlor wird es ziemlich angegriffen unter Bildung von Eisenchlorid, wie Verfasser gelegentlich mehrfacher Versuche zu konstatieren Gelegenheit hatte. Damit ist seine Anwendung auf die Chlorzinkelektrolyse natürlich ausgeschlossen. Das bei diesen Versuchen benutzte Ferrosilicium hielt allerdings nur etwa 16 Prozent Silicium

Weiter machte man Versuche, Kohlenstäbe auf künstlichem Wege herzustellen. Abfälle von Retortengraphit wurden gemahlen, gereinigt, unter Zugabe eines Bindemittels gepresst und gebrannt. Man hatte es so in der Hand, dem Material jede gewünschte Form zu geben, auch stellten sich die Stäbe nicht zu teuer, aber sie waren nicht haltbar und noch bedeutend weniger dauerhaft als natürlicher Retortengraphit. Steffahny [3]) schlug deshalb vor, in gepresste Kohlen schlechten Materials vor dem Brennen Retortengraphit-Abfälle ein-

1) D. R.-P. Nr. 65478 vom 13. November 1890.
2) D. R.-P. Nr. 68748 vom 13. November 1890.
3) D. R.-P. Nr. 90032 vom 8. Mai 1894.

zudrücken. Beides sollte sich dann fest verbinden und die elektrolytische Stromwirkung gut aushalten. Über eine Verwendung derartiger Anoden ist nichts bekannt geworden.

Im Jahre 1896 gelang es meines Wissens mehreren deutschen Fabriken zu fast gleicher Zeit, aus Graphitabfällen künstliche, sogen. stahlharte Kohlen zu erzeugen, welche sich als recht brauchbar erwiesen. Damit hatte die Frage der Herstellung von Kohlenanoden einen wesentlichen Fortschritt erfahren, war in mancher Beziehung sogar als gelöst zu betrachten.

Bis dahin hatte man in Fürfurt mit Retortengraphit gearbeitet und eine geraume Zeit dabei auch gutes Zink und erstklassigen Chlorkalk fabriziert. Es mögen daher noch einige Angaben über die Verarbeitung der Graphitplatten zu Stäben und deren Verwendung folgen.

Die Kohlenplatten werden durch Zersägen in Stäbe zerteilt. Gestalt und Grösse der Stäbe richtet sich nach derjenigen der Platten und nach dem für sie in den Anodenzellen vorgesehenen Raum. Die Trapezform des Längsschnittes der Zelle verlangt längere Stäbe in der Mitte und kürzere an den Seiten. Mit Ausnahme der beiden äussersten stehen in jeder Zelle zwei Reihen von Stäben, die in der Mitte einen Zwischenraum lassen, welcher das Emporsteigen der Chlorgasbläschen begünstigen soll. Diese Annahme ist natürlich eine irrige, da sich das Chlor hauptsächlich auf den der Kathode zugewendeten Seiten entwickeln muss. In Rücksicht auf ihr nicht unbeträchtliches Gewicht ruhen die Kohlen auf der Bodenplanke oder den Seitenwänden der Zelle und werden nötigenfalls durch untergelegte Holzklötzchen gestützt. Die Köpfe der Stäbe ragen einige Centimeter aus der Zelle empor. Auf den zwei dem Längsschnitt der Kammer parallelen Seiten sind sie mit sorgfältig geglätteten Kontaktflächen ausgestattet und haben senkrecht zu diesen eine Bohrung von etwa 9 mm Durchmesser erhalten. Vor dem Anbringen der Kontakte werden die Kohlenköpfe einige Zeit in siedendes Paraffin eingetaucht. Das Paraffin dringt in die Kohle ein und verhindert so später ein Emporsickern des Elektrolyten bis zu den Kontakten, schützt also dieselben vor einer frühzeitigen Zerstörung durch Oxydation. Die Kontakte sind Schraubenkontakte. Durch die Bohrung führt ein Schraubenbolzen mit Kopf und Schraubengewinde. Durch eine Schraubenmutter werden auf den glatten Flächen durchbohrte Bleistreifen fest angedrückt. Auf den beiden zur Längsrichtung der Anodenzelle normalen Seiten des Bäderkastens liegen Kupferschienen, mit welchen Zinkstreifen verschraubt sind, die horizontal von beiden Seiten der Zelle bis fast zur Mitte ver-

laufen und sämtliche Bleistreifen ihrer Zellenhälfte aufnehmen. Die Mitte bleibt somit frei. Die Kupferschienen stehen direkt mit der Hauptleitung in Verbindung. Die Kontakte werden zweckmässig durch einen guten Anstrich mit Ölfarbe geschützt.

Fig. 24 u. 25 zeigen die Anordnung. *a* sind die Kohlenstäbe, *b* die Bleistreifen und *c* die Zinkstreifen.

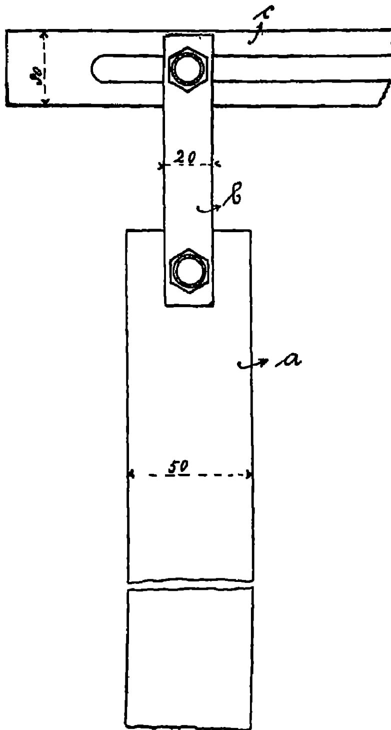


Fig. 24.

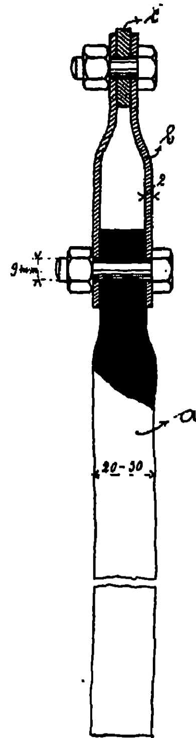


Fig. 25.

Wie schon erwähnt, wurden die in Höhe der Oberkante der inneren Querleiste frei bleibenden Stellen zwischen den Kohlenköpfen mit dünnen Brettchen ausgelegt und die Rinnen dann vergossen. Nur ein kleines, rundes Loch auf beiden Seiten der Zelle wird ausgespart, von denen das eine für den Chlorabzug, das andere zum Einsetzen eines Rohres zur Probenahme des Anodengases bestimmt ist. Dieses Rohr ist natürlich während des Betriebes geschlossen.

Die Einrichtung des Chlorabzuges aus dem Bade zeigt Fig. 26. *a* ist ein T-Rohr aus Glas, Hartgummi oder sonst gut isolierendem Material. Das Chlor tritt bei *A* ein und bei *B* in die anschliessende Chlor-

ableitung *d* aus, auf deren speziellere Einrichtung wir später kommen werden. *c* ist eine Gummischlauchverbindung. Die dritte Öffnung des T-Stückes ist durch einen Stopfen *b* verschlossen. Mit Hilfe dieser Öffnung kann man sich zeitweise überzeugen, ob der Eintritt *A* frei von Verstopfungen ist. *e* ist die äussere, *f* die innere Querleiste, *g* eine Versteifung und *h* die eine Seitenbohle der Zelle. *i*, *i* sind Anodenstäbe. Der gekreuzt schraffierte Raum *C*, welcher durch *g*, *h*, *f* und *e* begrenzt ist, ist mit Teerpech ausgegossen, ebenso die frei gebliebenen Räume der schräg schraffierten Rinne *D*, welche durch die beiden Querleisten *e* und *f* gebildet wird.

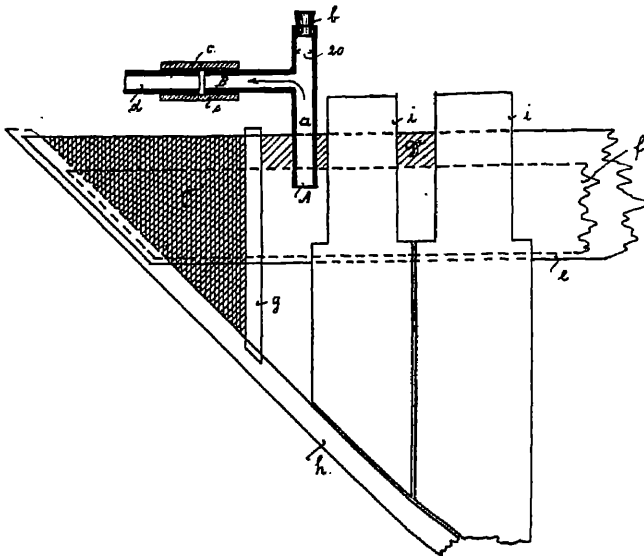


Fig. 26.

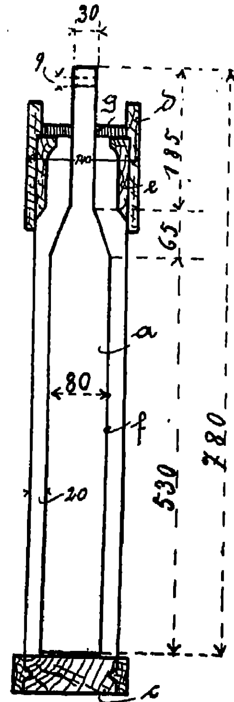


Fig. 27.

Die spätere Einführung der künstlichen glasharten Kohlen änderte in der Konstruktion und Einrichtung der Anodenzelle wenig. Da es bei der Fabrikation dieser Art von Kohlen keine besonderen Schwierigkeiten machte, den Stäben eine beliebige gewünschte Form zu geben, so suchte man dieselbe natürlich tunlichst derjenigen der Zelle anzupassen und so zu gestalten, dass das an den Anoden entwickelte Chlorgas ungehindert an deren Aussenseiten emporsteigen konnte und oberhalb der Flüssigkeit genügend Platz fand, um leicht und bequem nach dem Abzuge zu fliessen. Man beschickte jetzt jede Zelle nur mit einer Reihe von Kohlenstäben, die dafür entsprechend dicker waren. Der zwecklose Mittelraum kommt also

in Wegfall. Die grosse Gleichmässigkeit der Kohlenformen hat natürlich auch eine gleichartigere Stromverteilung zur Folge. Die künstlichen Kohlen sind dem natürlichen Retortengraphit an spezifischer Leitfähigkeit für den elektrischen Strom überlegen, vor allen Dingen sind sie aber weit dauerhafter und haltbarer.

Während die Graphitstäbe bester Qualitat höchstens einen kontinuierlichen Betrieb von vier bis fünf Monaten auszuhalten vermochten und dann rasch zerfielen, zeigten die glasharten Kohlen

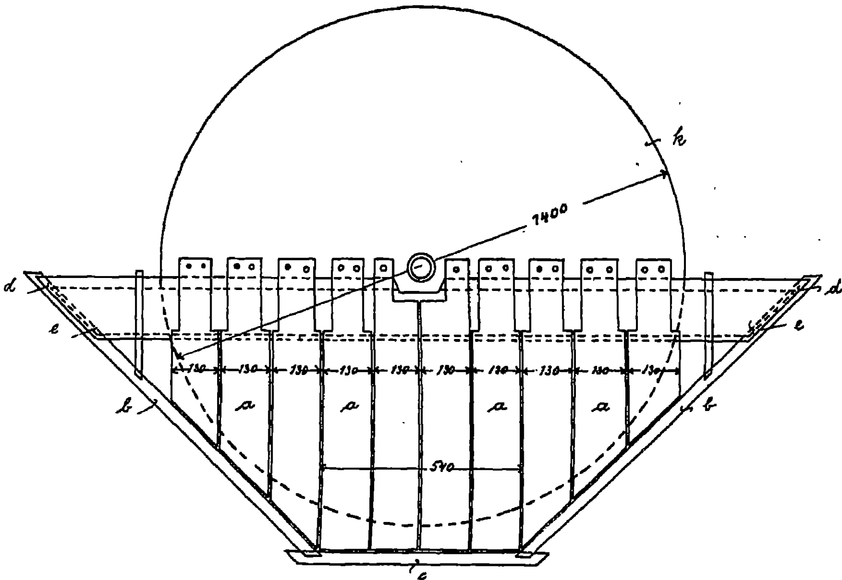


Fig. 28.

nach dieser Zeit kaum geringe Merkmale von Beschädigungen. Man darf annehmen, dass dieselben den natürlichen Kohlen gegenüber ceteris paribus eine drei- bis vierfache Dauerhaftigkeit besitzen. Dieser Umstand ist von grosser ökonomischer Wichtigkeit, zumal die glasharten Kohlen in ihrer Beschaffung nicht teurer sind als die natürlichen. Die Anordnung der künstlichen Kohlen im Bad zeigen die Fig. 27 u. 28.

a, *a* ... sind die Kohlenstäbe, die nach oben verjüngt sind. Ihrer Breite entsprechend, sind sie mit zwei Bohrungen zur Befestigung der Kontaktstreifen versehen. *b*, *b* sind die Seitenbohlen, *c* die Bodenplanke der Zelle, *d* ist die äussere, *e* die innere Querleiste, *f* die Membran, *g* die dünnen Holzbrettchen zur Verkleidung der freien Räume zwischen den Köpfen der Kohlenstäbe, *k* die Kathodenscheibe.

Die Membranen.

Neben dem Anodenmaterial spielte eine wichtige Rolle in der Konstruktion der Anodenzelle die Art der Membranen. Die Membranen sollen möglichst gas- und flüssigkeitsdicht sein, dabei aber dem Durchgang des elektrischen Stromes keinen oder nur äussert geringen Widerstand entgegensetzen. Weiter wird von ihnen verlangt, dass sie dauerhaft sind und allen möglichen chemischen Einwirkungen, wie denen ätzender Laugen, verdünnter Säuren, nascierender Gase, geraume Zeit Trotz zu bieten vermögen, und endlich sollen sie in der Beschaffung nicht teuer sein.

Es gibt nicht allzu viel Stoffe, die diesen Anforderungen gerecht zu werden vermögen. Mylius und Fromm benutzten bei ihren Versuchen zur Herstellung von reinem Zink [1]) Membranen aus Seidentaffet, der sich sehr gut bewährte. Pergamentpapier erwies sich als in mechanischer Beziehung zu wenig haltbar. Für Betriebszwecke ist Seide natürlich zu teuer. Hoepfner verwendete nitriertes Tuch, wie es für Filtrierzwecke schon vorher von chemischen Fabriken gebraucht wurde. Über die Herstellungsweise derartiger Tücher habe ich in der Literatur nachstehende Angaben gefunden:

Hering [2]) hat sich überzeugt, dass weder baumwollene, noch wollene Tücher gegen saure Flüssigkeiten haltbar sind, auch ein Nitrieren derselben nach der üblichen Methode hat keinen Erfolg. Dagegen erhält er haltbare Tücher nach folgendem Verfahren: Die Tücher bleiben zunächst eine Stunde in kalter Salpetersäure von 40 bis 50 Grad Bé.; nach dem Herausnehmen lässt man die anhangende Salpetersäure abtropfen und bringt die Tücher für eine Stunde in konzentrierte Schwefelsäure. Sodann wäscht man die Tücher aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert. Nach Hering soll das Baumwollgewebe durch dieses Verfahren seine Festigkeit nicht verlieren und in dieser Beziehung völlig dem nicht nitrierten Tuch gleichen. Es sei bedeutend billiger und dauerhafter als Wolltuch.

Die nitrierten Tücher (in Fürfurt gebrauchte man nitriertes Nesseltuch) waren häufig insofern fehlerhaft, als sie nicht gleichmässig nitriert waren und infolgedessen an den fehlerhaften Stellen leichter zerstört wurden, was natürlich mit dem Unbrauchbarwerden der ganzen Membran gleichbedeutend ist.

---

1) „Zeitschr. f. anorgan. Chemie" 1895, Bd. 5, S. 144.

2) D. R.-P. Nr. 72969 vom 15. November 1892.

Steffahny[1]) suchte diesen Übelstand zu vermeiden, indem er die Fäden erst nitrierte und dann verwebte. In vorteilhafter Weise sollten zwecks Erzielung grösserer Dauerhaftigkeit gleichzeitig passende mineralische Stoffe, wie Asbestschnur, Glas u. s. w. mit verwebt werden.

Eine grössere Gleichmässigkeit in der Nitrierung mag mit diesem Verfahren wohl zu erzielen sein, aber wehe dem Arbeiter, dem die Aufgabe zufällt, diese nitrierten Fäden zu einem Gewebe zu vereinigen. Nitrierte Baumwolle ist nicht nur ein höchst feuergefährlicher, sondern unter Umständen auch stark explosiver Körper, bei dessen Handhabung die grösste Vorsicht geboten ist. Die Tücher müssen ständig unter Wasser oder Laugen verwahrt werden, und ist es strengstens zu vermeiden, dass dieselben jemals ganz trocken werden.

In ungleich geschickterer Weise suchte Eschellmann[2]) diese Aufgabe zu lösen. Eschellmann führt den Grund der ungleichen Nitrierung darauf zurück, dass die aus der Fabrik kommenden Gewebe mit Fettstoffen imprägniert sind, welche ein gleichmässiges Eindringen der Säuren verhindern. Man soll daher den Fettgehalt vor dem Nitrieren extrahieren. Zur Herstellung verfährt man wie folgt: Die Tücher werden einige Stunden lang mit Soda gekocht und nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und folgendem Trocknen etwa 2 Stunden lang in kalte Salpetersäure von 46 bis 48 Prozent eingelegt; die so hinreichend mit Salpetersäure imprägnierten Tücher bringt man in kalte, konzentrierte Schwefelsäure, in welcher man sie etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunde liegen lässt. Hiernach entsäuert man sorgfältig durch Waschen mit viel Wasser und bewahrt die so betriebsfähigen Diaphragmen unter Wasserverschluss zum Gebrauch.

Die Diaphragmen nach Eschellmann kamen in Fürfurt nicht mehr zur Verwendung. Dagegen hatte Verfasser später Gelegenheit, sich ihrer zur Chlorzinkelektrolyse im kleinen längerer Zeit zu bedienen. Die dabei gemachten Erfahrungen dürften zu der Annahme berechtigen, dass die durch das Patent Nr. 117050 vorgesehene Entfettung auf die Dauerhaftigkeit der Membranen von günstigster Einwirkung ist. Die nach Anweisung des D. R.-P. Nr. 72969 hergestellten Nitrotücher hatten eine Haltbarkeit von höchstens neun Monaten. Mehrfach wurden sie aber auch schon viel früher schadhaft, wenigstens an einzelnen Stellen, so dass sie oft schon nach

1) D. R.-P. Nr. 88681 vom 9. Mai 1894.

2) D. R.-P. Nr. 117050 vom 28. Dezember 1897.

vier bis fünf Monaten gewechselt werden mussten. Der Preis eines Diaphragmas stellte sich auf 4 Mk. Dieser grosse Verschleiss ist gleichbedeutend mit einer ausserordentlichen Belastung des Betriebskontos.

Man suchte deshalb eine Zeit lang nach einem Ersatz für die Nitrotücher, welche deren Anwendung überhaupt unnötig machte. Hoepfner[1]) schlug vor, Glimmerplatten als Diaphragma zu verwenden. Dünne, quadratische Glimmerplatten von 150 bis 200 mm Seitenlänge lassen sich leicht herstellen, und ebenso leicht ist es, sie mit vielen feinen Bohrungen zu versehen. Derartige Platten bilden ein ausgezeichnetes Diaphragma wegen ihrer grossen Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse. Um solche Platten auch im Grossbetrieb für grössere Bäder verwenden zu können, muss man eine grössere Anzahl derselben durch Verkitten, Vernieten u. s. w. zu einer grossen Platte vereinigen. Man kann auch zwei solcher grosser Platten mit einer Zwischenlage von Asbest, Papier, Gewebe, Ton, Sand, Gallerte, Kohlenpulver (?!) u. s. w. vereinigt als Membrane verwenden.

Diese Diaphragmen haben keine Anwendung gefunden. Ihre Schattenseiten sind zu offenkundig. Wohl sind sie selbst widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse, welches widerstandsfähige Material man aber zum Verkitten u. s. w. verwenden soll, wird nicht gesagt. Glimmer ist ausserordentlich schlechter Leiter für Elektrizität, so dass er sogar als Isolationsmaterial benutzt wird. Der Strom kann also aus der einen Zelle in die andere nur durch die Bohrungen treten. Je mehr Bohrungen man aber anbringt, desto mehr wird die Festigkeit des an sich schon wenig kräftigen Glimmerplättchens beeinträchtigt und desto weniger eigentliches Diaphragma ist vorhanden. Das Einbringen zweier Platten mit einer Zwischenlage ändert an der Sache wenig. Kohlenpulver und andere leitende Stoffe können als Zwischenlage natürlich nicht in Frage kommen, da dieselbe als Mittelleiter funktionieren würden.

Ein anderer Vorschlag stammt von Eschellmann. Er ging von der Ansicht aus, dass man ein Gewebe wie durch Nitrieren, ebenso durch Imprägnieren mit Kieselsäure schützen und haltbar machen könne, da die sehr beständige Kieselsäure durch die bei der Chlorzinkelektrolyse stattfindenden chemischen Vorgänge sicherlich nur unmerklich berührt werde. Für einen hinlänglichen Schutz des Gewebes wäre es allerdings notwendig, dass die Imprägnation

1) D. R.-P. Nr. 89980 vom 18. Juli 1894.

eine möglichst innige sei, so dass auch die feinsten Gewebeteilchen mit einer dünnen Schicht von Kieselsäure bedeckt werden.

Zur Herstellung einer Anzahl solcher Diaphragmen, genügend für ein Bad, wurde in folgender Weise vorgegangen. Gewöhnliches Nesseltuch, wie es auch zur Fabrikation der Nitrotücher dient, wird in flachen Bleipfannen in sehr verdünnter Wasserglaslösung einige Zeit liegen gelassen. Nach dem Herausnehmen und oberflächlichen Abtropfen werden die Tücher in eine ähnliche Pfanne gebracht, welche sehr verdünnte Salzsäure (1 Prozent) enthält, und der Einwirkung der Säure abermals einige Stunden überlassen. Hierauf werden sie gut ausgewaschen und abermals mit Wasserglaslösung zusammengebracht, dann wieder mit Salzsäure und so abwechselnd vier- bis fünfmal, wobei man nach dem Behandeln mit Salzsäure immer sorgfältig auswäscht.

Als Diaphragmen im Bad verwendet, arbeiteten diese Tücher in gleicher Weise wie die Nitromembranen. Nach Verlauf von vier Wochen wurden sie allerdings schadhaft und schliesslich in kurzer Zeit so mürbe, dass man das Gewebe mit den Fingern zu Staub zerreiben konnte.

Der Erfolg war also hinter der Erwartung zurückgeblieben. Trotzdem halte ich die Idee für eine sehr beachtenswerte und wert des weiteren Ausprobierens für alle diejenigen, welche sich mit Chlorzinkelektrolyse zu beschäftigen haben.

Die in Fürfurt vorgenommenen Versuche haben den Beweis erbracht, dass derartige Tücher eine gewisse Zeit als Diaphragmen in richtiger Weise funktionieren können. Dass ihre Lebensdauer eine so beschränkte war, darf man sicher befugterweise zum Teil mit darauf schieben, dass die Versuche entsprechend den zur Verfügung stehenden Mitteln und Apparaten als rohe zu bezeichnen sind. Aus Mangel an Zeit konnten die Versuche leider keine Fortsetzung finden. Ich bin der Ansicht, dass sich höchstwahrscheinlich schon bessere Resultate erreichen lassen, wenn man die Imprägnation unter Druck vornimmt, vielleicht die Tücher auch vorher wie die Nitromembranen entfettet und von der Appretur befreit, um den Flüssigkeiten das Eindringen in das Innerste des Gewebes zu erleichtern. Ich glaube nicht, dass die Herstellung solcher Tücher mit hohen Kosten verknüpft sein würde, wiewohl man dies vorläufig nicht genau bemessen kann, jedenfalls ist aber unter sonst gleichen Verhältnissen das Arbeiten mit derartigen harmlosen Diaphragmen demjenigen mit den feuergefährlichen und explosiven Nitrotüchern weit vorzuziehen.

Ausser den besprochenen Diaphragmen sind in der Metallelektrolyse natürlich noch andere, wie Tonplatten, Cement u. s. w., vorgeschlagen und mit Erfolg benutzt worden. Für die Chlorzinkelektrolyse dürften sie bei den gegebenen Anordnungen nicht zu empfehlen sein.

Die Kathoden.

Die Kathodenzelle besteht in dem Zwischenraum, den zwei benachbarte Anodenzellen unter sich lassen. Ihre Breite beträgt etwa 100 mm. Die Kathoden selbst sind Scheiben aus Eisen oder Zinkblech, welche auf einer eisernen Welle senkrecht zu derselben befestigt sind. Auf den beiden oberen Verankerungsbalken an den Stirnseiten des Bades ist je ein Stehlager aufgeschraubt, in welchem diese Welle gelagert ist und oberhalb der Mitte des Bades rotiert. Die Scheiben tauchen mit einem reichlichen Drittel bis zur knappen Hälfte ihrer Gesamtoberfläche in die Kathodenflüssigkeit, der übrige Teil befindet sich ausserhalb des Elektrolyten. Der Abstand der einzelnen Scheiben untereinander ist durch dazwischen geschobene eiserne Muffen so geregelt, dass die Kathode möglichst genau in der Mitte der Zelle rotiert. Stellringe an den beiderseitigen Enden halten die ganze Garnitur fest zusammen. Die Kathodengarnituren sind so gearbeitet, dass jede beliebige in jedes beliebige Bad eingesetzt werden kann. Die Fugen zwischen den Kathodenscheiben und den Muffen sind mit einer Mischung von Teer und Pech abgedichtet, um zu verhindern, dass während des Rotierens die abträufelnde Lauge hindurchsickern und zu der innen befindlichen Welle gelangen kann. Der Antrieb erfolgt durch eine gemeinsame Transmission mittels Zahnrads und Kette. Das auf der Welle aufgekeilte Zahnrad ist gegen diese durch eine Hartgummibüchse isoliert, da die Kathodenwelle gleichzeitig den Austritt des Stromes nach einem der Lager vermittelt, von wo derselbe durch Kupferschienen nach dem nächsten Bad geleitet wird.

Fig. 29 zeigt die hauptsächlichsten Einrichtungen des Bäderapparates von oben gesehen. *a*, *a* sind die Kathodenscheiben, *c* die eiserne Welle, auf welcher sie befestigt sind, *o*, *o* die zugehörigen eisernen Muffen und *q* die Stellringe. *b*, *b* sind die Kohlenanoden, *d*, *d* sind die Zinkstreifen, mittels denen ihnen von der Hauptleitung *k* der Strom zugeführt wird. *p*, *p* sind die Verschlussdeckel an den Stirnseiten des Bades und *n*, *n* die oberen Verankerungsbalken, auf welchen die Lager *m*, *m* befestigt sind. *f* ist die gemeinsame Transmissionswelle, *h* ist die Kette und *e*, bezw. *g* sind die Kettenräder. *e* ist gegen die Welle *c* durch die Gummibüchse *l* isoliert. Der Strom

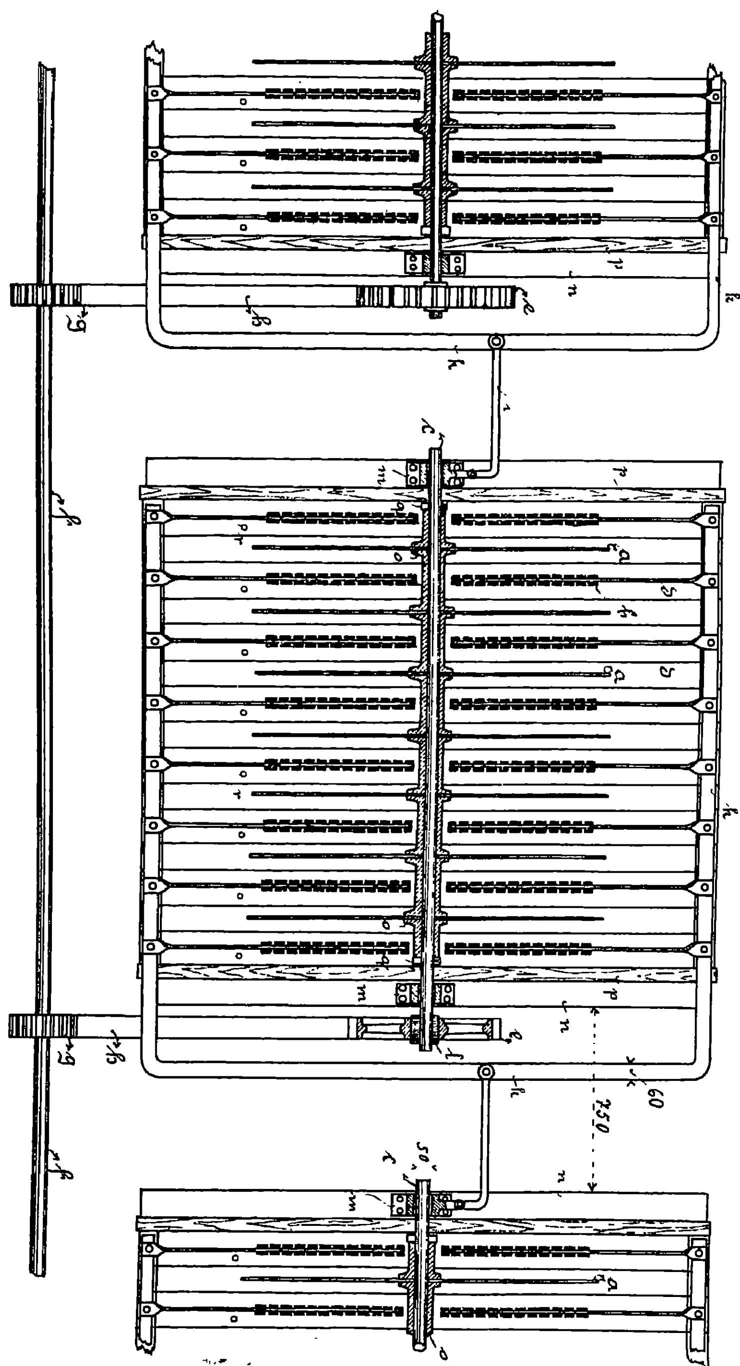


Fig. 29.

wird vom Lager des vorhergehenden Bades durch die Leitung *i* abgenommen und auf die Hauptleitung *k* des nächsten Bades übertragen. Hier geht er durch die Streifen *d* nach den Kohlen *b*, von diesen durch die Flüssigkeit nach den negativen Elektroden, welche mit der Welle *c* leitend verbunden sind. Von der Welle wird er durch das Lager und die folgende Leitung *i* auf das nächste Bad übergeführt. Die Bäder sind also in Bezug auf Stromleitung sämtlich hintereinander geschaltet. Der Chlorabzug ist durch die Kreise *r*, *r* angedeutet.

Die Kathodenscheiben haben einen Durchmesser von 1400 mm. Zuerst wurden eiserne Scheiben verwendet, die billig zu erhalten sind und auch sonst ganz gut funktionieren, nur haben sie den Nachteil, dass das abgeschiedene Elektrolytzink häufig sehr fest auf ihnen haftet und sich nur gewaltsam abschlagen lässt. Dadurch werden die Scheiben bald verbraucht und kommen trotz ihrer Billigkeit doch teuer zu stehen. Man ging aus diesem Grunde zu Scheiben aus Zinkblech über, welches aus dem eigenen Elektrolytzink gewalzt wurde. Die Scheiben hatten eine Dicke von 2 mm, weiter herab durfte man im Interesse der Stabilität nicht gehen. Die Zinkbleche sind in ihrer Beschaffung nicht billig, dafür kommt aber das lästige Abklopfen des abgeschiedenen Elektrolytzinkes und folgende Richten der Kathodenscheiben in Wegfall. Die Mutterbleche werden später mit eingeschmolzen.

Die Laugenzirkulation.

Die Zirkulation der Laugen oder vielmehr der Lauge hat bei Verwendung der einsetzbaren Anoden gegen früher eine ausserordentliche Vereinfachung erfahren. Es ist keine getrennte Zirkulation für Anoden und Kathoden mehr vorgesehen. Die Lauge tritt auf der einen Längsseite unten in den Bäderkasten ein und auf der anderen Längsseite am entgegengesetzten Ende oben wieder aus. Die Anodenzellen lassen unten und an den Seiten zwischen sich und den Rahmen des Bäderkastens genügend Raum für ein unbehindertes Durchfliessen des Elektrolyten. Ein gewisser Teil der Lauge wird natürlich auch seinen Weg direkt durch die Anodenzellen nehmen die Diaphragmen und Kohlenreihen durchwandernd. Es ist dies jedenfalls aber nur ein geringer Anteil der gesamten durchlaufenden Flüssigkeit, in den Anoden stagniert die Lauge mehr oder minder. Es geht dies schon aus den verschiedenen Gehalten an freiem Chlor beider Flüssigkeiten hervor. Die Kathodenlauge hält höchstens 0,01 Prozent freies Chlor, während der Gehalt an solchem in der Anodenlauge auf 0,2 Prozent und darüber steigt.

Was nun die Versorgung der Bäder mit frischer Lauge anbelangt, so hat dieselbe in der Weise zu erfolgen, dass dem Bad in der Zeiteinheit so viel Zink in der neu zufliessenden Lauge zugeführt wird, als durch die Reduktionsarbeit des Stromes und durch die ausfliessende Lauge in derselben Zeiteinheit herausgenommen wird.

Diese Bedingung lässt sich auf zweierlei Weise erfüllen. Einmal kann man die Bäder einzeln speisen, indem man jedes derselben mit eignem Zu- und Abfluss ausrüstet, oder aber man lässt von einer bestimmten Anzahl von Bädern das für alle erforderliche Laugenquantum nur in das erste der Reihe eintreten, aus diesem in das zweite, aus dem zweiten in das dritte u. s. w. überfliessen, um aus dem letzten Bad der Reihe die fast entzinkte Lauge austreten zu lassen. Die erstere Methode kann man als Parallelschaltung bezeichnen, die letztere als Schaltung hintereinander in Bezug auf Laugenzuführung. Der letztere Weg scheint der einfachere zu sein, und ist es auch, was die Apparatur anlangt. Er wurde deshalb zuerst eingeschlagen. Die Bäder wurden in mehreren treppenförmig aufsteigenden Reihen angeordnet, um das Ueberfliessen der Lauge aus dem vorhergehenden Bade in das folgende zu erleichtern. Der Niveauunterschied zwischen zwei benachbarten Bädern beträgt etwa 10 cm. Man braucht nur je zwei benachbarte Bäder durch einen Gummischlauch zu verbinden, mittels dessen die Lauge aus der oben befindlichen Ausflussöffnung des höher stehenden Bades in die unten befindliche Eintrittsöffnung des tiefer stehenden Bades übertritt und die in das erste Bad einfliessende Lauge kann bequem alle Bäder der Reihe nacheinander passieren. So einfach dieses System in seiner Anordnung ist, so wenig hat es sich im Betrieb bewährt. Nur die ersten Bäder einer Reihe lieferten gutes Zink, in den mittleren und letzteren Bädern wurde dasselbe unscheinbar und schliesslich schlecht. Es ist dies vielleicht auf das Verhältnis der Verunreinigungen zum Zinkgehalt zurückzuführen. Dem ersten Bad wird in Gestalt neuer Lauge so viel Zink zugeführt, wie die ganze Reihe verbraucht. Die Lauge dieses Bades wird also immer hochkonzentriert und verhältnismässig sehr rein sein, das zweite, dritte und vierte Bad vermag ebenfalls noch von der Einrichtung zu profitieren, weiter nach unten nimmt aber schon der Zinkgehalt ab, dagegen die Verunreinigungen zu, bis in den letzten Bädern beide in einem für den Prozess sehr ungünstigen Verhältnis stehen. Der Elektrolyt tritt in das erste Bad mit einem Gehalt von 9,5 bis 10 Prozent Zink ein und verlässt das letzte mit einem solchen von 1,5 bis 2 Prozent. Die Verunreinigungen stammen meistenteils aus den Anodenkohlen. Wir

haben gesehen, dass namentlich der natürliche Retortengraphit mit der Zeit von dem anodischen Chlor angegriffen wird unter Auflösung vieler seiner mineralischen Bestandteile, worunter namentlich Eisen zu nennen ist, welches nachträglich ungünstig auf den elektrolytischen Prozess einwirkt. Aber auch die glasharten Kohlen werden allmählich zerstört und geben Verunreinigungen an die sie umspülenden Laugen ab.

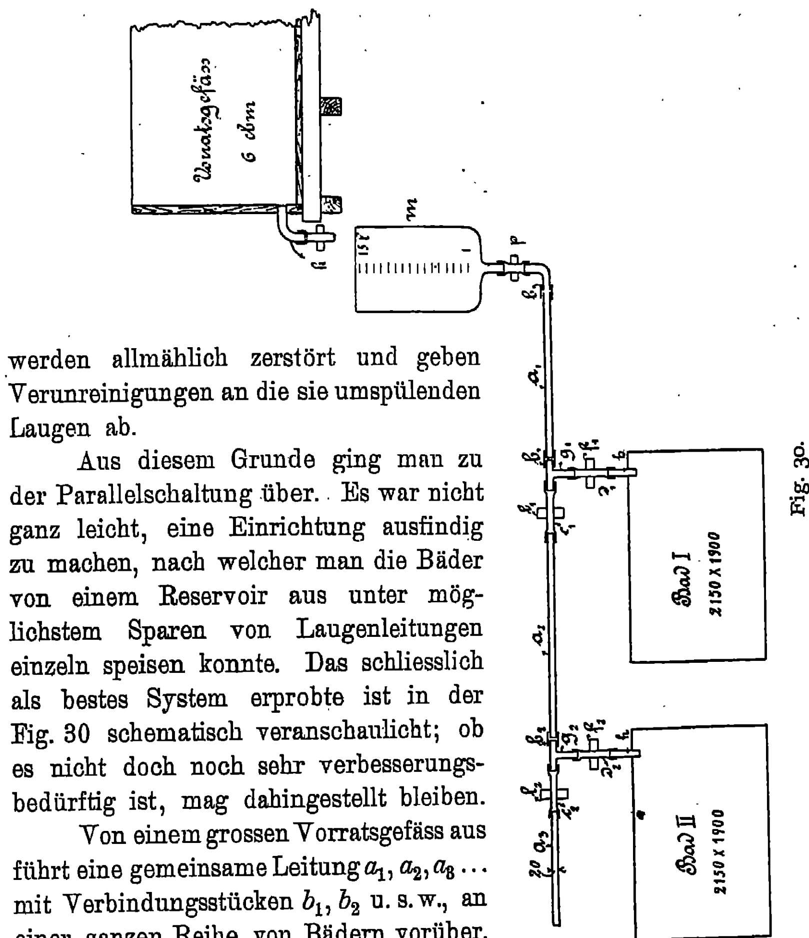


Fig. 30.

Aus diesem Grunde ging man zu der Parallelschaltung über. Es war nicht ganz leicht, eine Einrichtung ausfindig zu machen, nach welcher man die Bäder von einem Reservoir aus unter möglichstem Sparen von Laugenleitungen einzeln speisen konnte. Das schliesslich als bestes System erprobte ist in der Fig. 30 schematisch veranschaulicht; ob es nicht doch noch sehr verbesserungsbedürftig ist, mag dahingestellt bleiben.

Von einem grossen Vorratsgefäss aus führt eine gemeinsame Leitung $a_1, a_2, a_3 \ldots$ mit Verbindungsstücken b_1, b_2 u. s. w., an einer ganzen Reihe von Bädern vorüber. Von dieser Hauptleitung zweigen Nebenleitungen nach den einzelnen Bädern ab. Das für jedes Bad in einer gewissen Zeit erforderliche Laugenquantum wird durch ein dazwischen geschaltetes Messgefäss *m* abgemessen.

$a_1, a_2, a_3 \ldots$ sind dickwandige Glasröhren mit etwa 20 mm Durchmesser im lichten. $b_1, b_2 \ldots$ $c_1, c_2 \ldots$ sind kurze, bezw. längere Gummischlauch-Verbindungen, zwischen welchen die gläsernen **T**-Stücke

$g_1, g_2, g_3 \ldots$ abzweigen. Mit $g_1, g_2 \ldots$ sind die Gummischläuche $d_1, d_2 \ldots$ verbunden, welche an den Laugeneinfluss $h_1, h_2 \ldots$ in das Bad anschliessen. $l_1, l_2 \ldots f_1, f_2 \ldots$ und p sind Quetschhähne.

Will man jetzt z. B. Bad *I* mit Lauge versorgen, so lässt man in das Messgefäss *m* bei geschlossenem Quetschhahn *p* Lauge aus dem Reservoir bis zur bestimmten Marke eintreten, schliesst dann *k* und l_1 und öffnet *p* und f_1; soll Bad *II* gespeist werden, so verfährt man ähnlich, nur hält man f_1 und l_2 geschlossen und öffnet *p*, l_1 und f_2.

Die Bäder können bei der gegebenen Einrichtung nicht kontinuierlich, sondern nur in Intervallen gespeist werden. Es ist dies jedoch für den Gang der Elektrolyse ohne Einfluss. Ein Bad möge z. B. mit 1000 Ampère Stromstärke arbeiten, so werden pro Stunde reichlich 1,2 kg Zink abgeschieden, was bei einem Zinkgehalt von 10 Prozent 12 Liter Lauge entspricht. Unter Mitberücksichtigung des in der austretenden Lauge enthaltenen Zinks wären also pro Stunde und Bad etwa 15 Liter Lauge zuzuführen, eine Menge, die gegenüber dem grossen Fassungsraum des Bades von reichlich 1 cbm kaum in Betracht kommt. Es ist also gar nicht nötig, die Bäder stündlich zu speisen, sondern man kann dies in Zwischenräumen von 2 bis 3 Stunden tun. Ein Arbeiter kann mithin eine ganze Anzahl von Bädern bedienen.

Zum Abfluss der Laugen ist jedes Bad mit einem Austrittsstutzen versehen, welche sämtlich in eine für eine Reihe gemeinsame Rinne münden, welche die Lauge nach einem Behälter zur weiteren Verarbeitung führt. Die Rinne ist aus Holzbrettern zusammengeschlagen und innen mit einem Verputz von Teerpech abgedichtet. Eine Auskleidung mit Bleiblech hielt der chlorhaltigen Lauge nur kurze Zeit Widerstand. Die Bäderablauge wird später in hölzernen Rührwerken mit der erforderlichen Menge von kohlensaurem Natrium oder Zinkstaub versetzt, wodurch sowohl die freie Säure als auch das freie Chlor neutralisiert werden. In eisernen Rohrleitungen wandert sie dann nach der Laugerei, um hier beim Auslaugen gerösteten Erzes Verwendung zu finden.

Die Parallelschaltung hat den Vorteil, dass sämtliche Bäder unter fast gleichen Bedingungen arbeiten. Der Elektrolyt kann nur durch die fremden Bestandteile, die er im eigenen Bade aufnimmt, verunreinigt werden. Die Lauge fliesst mit 9,5 bis 10 Prozent Zinkgehalt ein und 1,8 bis 2,5 Prozent Zink aus. Die Einrichtung bewährte sich im Betrieb in Bezug auf die Darstellung eines einwandfreien Elektrolytzinks gut.

Disposition der Anlage.

Die Fürfurter Anlage umfasste 60 Bäder, welche aber nicht alle gleichzeitig in Betrieb waren. Der Elektrolysierraum war 12 m breit, gegen 60 m lang und über 7 m hoch. Die 60 Bäder sind in vier Reihen à 15 Stück von vorn nach hinten treppenartig aufsteigend montiert. Die Bäder ruhen auf einem Gerüst von Holzbalken und eisernen Trägern, welche durch eiserne Säulen gestützt sind. Zwischen jeder Reihe sowie zwischen je zwei benachbarten Bädern der Reihe ist ein schmaler Gang ausgespart, so dass das Bad von allen Seiten zugänglich ist. Unter den Bädern ist ebenfalls genügend Raum vorhanden, dass die hier beschäftigten Arbeiter sich frei bewegen können. Aus den beigegebenen Dispositionszeichnungen Fig. 31 bis 33 ist die Anordnung ersichtlich.

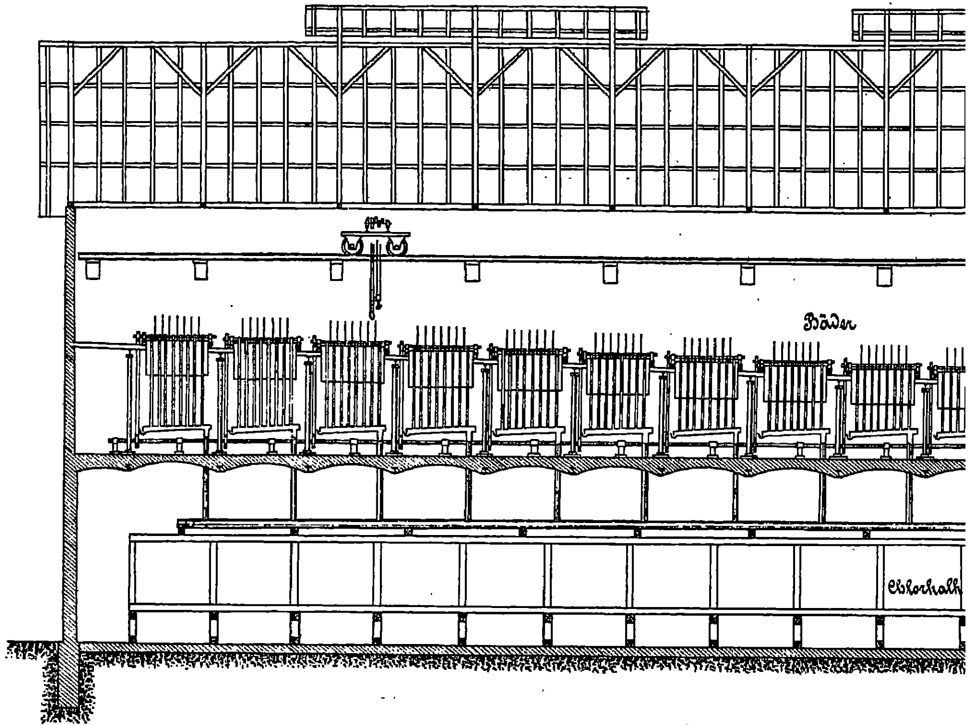
Über den ganzen Bäderraum läuft ein kleiner Kran zum Ein- und Aussetzen der Kathodengarnituren.

Der Boden des Bäderraumes ist betoniert und darüber asphaltiert. Er ist nach der einen Längsseite hin etwas geneigt, um den Laugen, die durch Undichtwerden oder Auslaufen von Bädern auf die Bodensohle gelangt sind, das Abfliessen nach einer Richtung zu erleichtern zu dem Zwecke, sie auf diese Weise zurückzugewinnen.

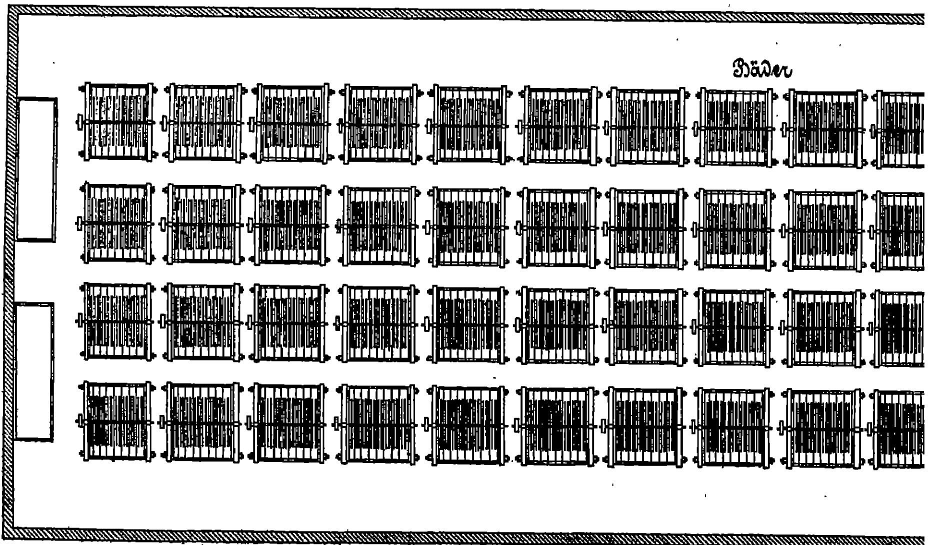
Zur Erzeugung der nötigen Elektrizitätsmengen für Elekrolyse, Licht und teilweise auch Kraftübertragung stand eine Wasserkraft mit Turbinenanlage zur Verfügung. Die zwei vorhandenen Turbinen sollten bei normalem Wasserstand 312 Pferdekräfte leisten. Als Reserve war eine Wolfsche Lokomobile mit 150 Pferdekräften vorgesehen, ausserdem befand sich in der Laugerei noch eine kleine Kesselanlage mit Dampfmaschine von etwa 30 Pferdekräften.

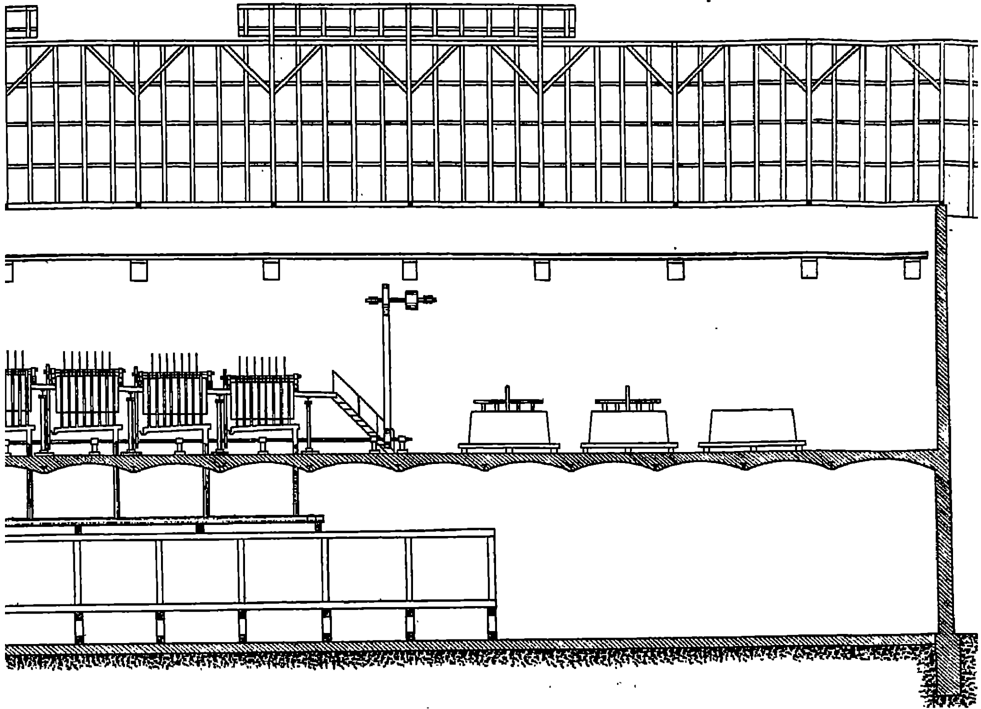
Die beiden Turbinen und die Lokomobile arbeiteten auf dieselbe Haupttransmission, deren Ausrückvorrichtungen es gestatteten, dass jede der Kraftmaschinen beliebig für sich allein oder gemeinsam mit den andern in Anspruch genommen werden konnte.

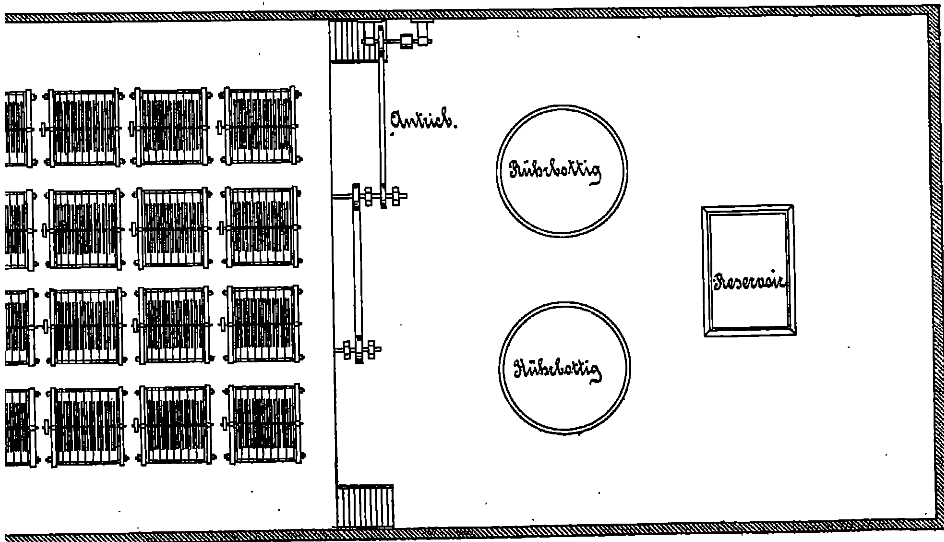
Die elektrolytischen Bäder sind sämtlich hintereinander geschaltet. Rechnet man mit 1000 Ampère Stromstärke und 4 Volt Klemmenspannung pro Bad (in Wirklichkeit war die Spannung eine etwas geringere), so beträgt die notwendige Arbeitsleistung 240 × 1000 Volt-Ampère. Die Erzeugung dieser Elektrizitätsmenge besorgen zwei Nebenschlussmaschinen von 120 und 150 Volt bei 1000 Ampère. Diese Maschinen können jede für sich allein oder hintereinander geschaltet betrieben werden. Für Kraft und Licht ist eine besondere kleine Dynamomaschine von etwa 40 Pferdekräften installiert.



Grun






Antrieb.
Rührbottig
Rührbottig
Reservoir

Vom Schaltbrett aus dem Maschinenraum führt die Stromleitung nach dem Bäderraum. Die Leitung besteht in Kupferschienen von 10 × 100 mm Querschnitt, also 1 Ampère für den Quadratmillimeter Leitungsquerschnitt. Von dieser Hauptleitung geht der Strom nach dem ersten Bad, von diesem nach dem zweiten und so fort, wie es bereits beschrieben wurde. Der Querschnitt dieser Stromleitung ist nur 60 × 8 mm. Vom letzten Bad führt eine Kupfer-

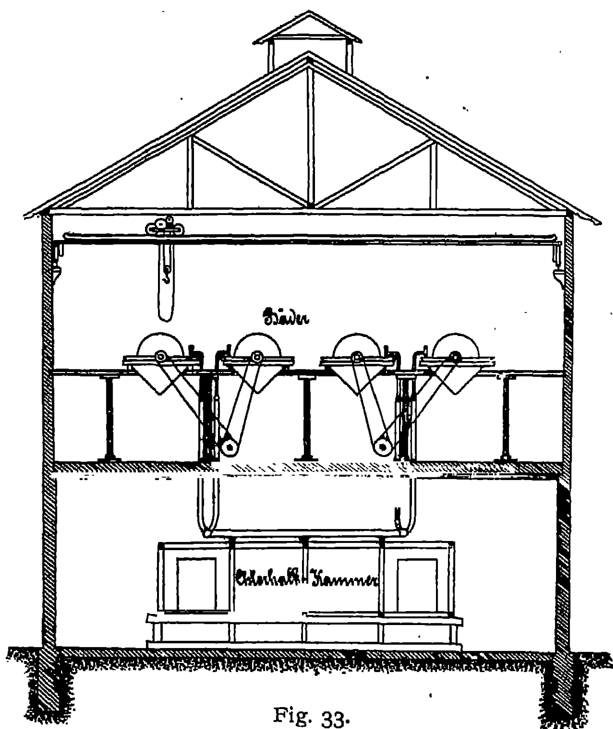


Fig. 33.

schiene von 10 × 100 mm den Strom nach dem Schaltbrett zurück. Zum Schutz gegen die stets etwas chlorhaltige Atmosphäre sind die Leitungen mit einem guten Ölanstrich versehen.

Der elektrolytische Betrieb.

Nachdem wir im Vorstehenden die für die Chlorzinkelektrolyse nach Hoepfner notwendige Apparatur besprochen haben, wollen wir uns weiter mit der Ausführung des elektrolytischen Prozesses selbst beschäftigen.

Es wurde oben bereits erwähnt, dass der aus der Laugerei kommende Elektrolyt schwach basisch ist, entsprechend $^{2}/_{100}$- bis $^{3}/_{100}$-normal, so dass zur Neutralisierung von 100 ccm 0,073 bis

0,1095 g Salzsäure nötig sind. Man bezeichnete dies vielleicht weniger richtig als bequem als eine Alkalität von 0,073 bis 0,1095 Prozent in Bezug auf Salzsäure.

Verschiedene Autoren haben vorgeschlagen, aus alkalischer Lösung zu elektrolysieren und wollen dabei auch gute Resultate erzielt haben. Der bekannte englische Erfinder Ashcroft fand nach Schnabel[1]), dass aus sauren Zinklösungen stets weniger Metall ausgefällt wird, als der Theorie entspricht (1,21 g pro Ampère-Stunde), dass dagegen aus basischen Lösungen die Stromausbeute eine mehr als theoretische ist. Ashcroft elektrolysierte z. B. eine heisse, mit Zinkoxychlorid gesättigte Zinkchloridlösung 8 Stunden lang. In den ersten beiden Stunden betrug die Stromausbeute 49 Prozent mehr als die theoretische, in den nächsten zwei Stunden 37 Prozent, in den darauffolgenden 14 Prozent, während schliesslich in den beiden letzten Stunden nur die theoretische Menge niedergeschlagen wurde. Das dabei erhaltene Zink war fest und kompakt. Nach 8 Stunden war die Lauge neutral geworden. Bei einer Fortsetzung der Elektrolyse mit dieser Lauge fiel die Stromausbeute unter die theoretische herab, das Zink wurde schlecht.

Foerster und O. Günther[2]), die diese Beobachtungen nicht mit dem Gesetz von Faraday in Einklang zu bringen wussten, wiederholten die Versuche von Ashcroft. Sie kamen dabei allerdings zu ganz anderen Ergebnissen wie Ashcroft, und zwar stimmten ihre Resultate mit dem Faradayschen Gesetz bestens überein. Foerster und Günther benutzten eine gereinigte Lösung, welche 40,68 Prozent Chlorzink und 6,65 Prozent Zinkoxyd enthielt, und elektrolysierten dieselbe bei 90 Grad C. mit unlöslichen (Platin-) Anoden. In nachstehender Tabelle sind die Versuchsbedingungen und Resultate einer Reihe von Versuchen angeführt.

Nummer des Versuches	Versuchsdauer in Minuten	Stromstärke in Amp.	Stromdichte in Bezug auf die Kathode in Amp./qm	In der Zelle abgeschiedenes Zink in Gramm	Stromausbeute in Prozenten
1	60	0,36	83	0,3995	91,7
2	60	0,36	83	0,3809	87,4
3	30	0,67	155	0,3637	89,7
4	120	0,12	28	0,2322	79,9

Die Zahlen der Reihe VI sind berechnet an der Hand derjenigen von Reihe II und III, wobei die Zinkfällung pro Ampère-Stunde mit 1,21 g eingesetzt wurde.

1) Schnabel, „Handbuch der Metallhüttenkunde" II, 1896, S. 214.

2) „Zeitschr. für Elektrochemie" V, 1898, S. 19.

Ashcroft wollte bei seinen Versuchen gefunden haben, dass während der Elektrolyse die Alkalität, bezw. Basizität des Elektrolyten abnimmt, bis derselbe schliesslich neutral wird, Foerster und Günther und vor ihnen Mylius und Fromm[1]) konstatierten gerade das Gegenteil.

Gelegentlich anderer Versuche, für welche Foerster und Günther von Anfang an neutrale odor schwach saure Lösungen benutzten, zeigte es sich, dass der Elektrolyt mit der Zeit basisch wurde. Basisches Zinkchlorid schied sich bald als weisse Trübung ab, und die Lösung verlor ihre Aufnahmefähigkeit für Zinkoxyd. Nach Ansicht von Foerster und Günther wirkt der Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Zinkchlorid lebhaft oxydierend auf Zink unter Bildung von Zinkoxyd ein. Dieselbe Meinung teilen Mylius und Fromm. Sie konstatierten bei ihren Versuchen zur elektrolytischen Zinkraffination einem Wachsen der Basizität entsprechend einen Verbrauch an Säure von 0,003 g Schwefelsäure ($H_2 SO_4$) pro Ampère-Stunde. Gleich Foerster und Günther empfehlen sie, aus schwach saurer Lösung zu elektrolysieren. Letztere fanden, dass man die Lösung in Bezug auf freie Salzsäure am besten $^1/_{20}$- bis $^1/_{80}$-normal (0,18 bis 0,12 Vol.-Proz. HCl) hält; es schadet jedoch nichts, wenn der Gehalt an freier Säure vorübergehend auf $^1/_{100}$- bis $^1/_{800}$-normal sinkt oder auch den Betrag von $^1/_{10}$-normal um ein Weniges übersteigt.

Die Beobachtungen oben genannter Forscher in Bezug auf den Säureverbrauch fanden bei den Vorversuchen in Fürfurt vollauf Bestätigung, nur war der Verbrauch an Säure noch wesentlich höher. Durch einfache kontrollierende Messungen wurde eine Bildung von Alkalität entsprechend 0,04 bis 0,05 g HCl pro Ampère-Stunde festgestellt, also 18- bis 23mal soviel wie Mylius und Fromm angeben. Dieser so unverhältnismässig höhere Verbrauch mag zum grossen Teil auf die Einrichtung der rotierenden Kathoden zurückzuführen sein. Beinahe zwei Drittel der Kathodenoberfläche sind stets den Einwirkungen des Luftsauerstoffs ausgesetzt. 0,04 bis 0,05 g HCl pro Ampère-Stunde entsprechen 0,037 bis 0,046 g Zn, welche wieder in Lösung gebracht werden, oder mit anderen Worten, es ist in dieser Erscheinung ein Verlust an Stromausbeute in Bezug auf Zink von 3,0 bis 3,8 Prozent zu erblicken.

Das Ansäuern der basischen Zinklaugen wurde in hölzernen Bottichen oder Kasten vorgenommen. Um Laugeverlusten durch

---

1) „Zeitschr. für anorganische Chemie" 1895, Bd. 5, S. 144.

Undichtwerden der Behälter vorzubeugen, verwendete man schliesslich Doppelkästen, nachdem sich andere Massregeln als erfolglos erwiesen hatten, z. B. Auskleiden der Kästen mit Jute, welche mit Teerpech imprägniert war und nachträglich noch mit heissem Eisen unter Auftragen neuer Dichtungsmasse aufgebügelt wurde. Die Doppelkästen sind teuer, bewähren sich aber gut im Betrieb.

Nachdem die Alkalität der Lauge durch Titration festgestellt worden ist, wird die berechnete Menge roher, aber arsenfreier Salzsäure zugesetzt und unter Rühren mit Holzstangen unter die Lauge gemischt. Ein Zusammenkommen der sauren Laugen mit eisernen Gegenständen ist fortan sorgfältig zu vermeiden. Der geringe Eisengehalt der rohen Säure ist belanglos. Die Acidität der Laugen wird auf 0,20 bis 0,25 Prozent (Vol.-Proz.) Salzsäure gebracht, ein höherer Zusatz ist nicht zu empfehlen. Wir fanden, dass die Bäder am besten bei 0,05 bis 0,10 Prozent HCl arbeiteten, nur muss bei so schwach sauren Bädern grössere Aufmerksamkeit beobachtet werden, damit dieselben nicht plötzlich neutral oder gar alkalisch werden. Der Säuregehalt muss durch öfteres Titrieren kontrolliert werden. Aus den Mischbottichen wird die Lauge mittels Tonpumpen und Tonleitungen in grosse Vorratsgefässe gefördert, von welchen aus sie in die Bäder fliesst.

Wir haben oben gesehen, dass im Anfang des Betriebes die Bäder in Bezug auf Laugenzirkulation hintereinander geschaltet waren. Der Umstand, dass während der Elektrolyse Säure verbraucht wurde, gab neben den schon angeführten Gründen eine weitere Veranlassung, dieses System zu verlassen. Man konnte unmöglich der Lauge im voraus die ganze Säuremenge zusetzen, welche sie beim Passieren sämtlicher Bäder einer Reihe benötigte, die ersten Bäder wären unter diesen Umständen zu sauer gegangen. Man musste jedes Bad einzeln mit dem erforderlichen Quantum Säure kontinuierlich oder intermittierend speisen. Bei der Parallelschaltung des Laugenzuflusses fiel eine derartige ausserordentliche Säurezufuhr von selbst weg.

Nachdem die Bäder fertig montiert sind, lässt man sie einige Tage unter Wasser stehen, um sie auf Dichtigkeit zu prüfen, nach dem Ablassen des Wassers werden sie mit Lauge gefüllt. Es mag an dieser Stelle bemerkt sein, dass absolut dicht die hölzernen Bäder nicht zu erhalten waren. Die durchsickernde Lauge musste man, so gut es eben ging, wieder zu gewinnen suchen.

Bei Beginn des Betriebes werden zunächst nur eine kleinere Anzahl von Bädern, höchstens fünf bis sechs Stück, eingefahren. Da die von ihnen absorbierte, elektromotorische Kraft nicht genügt, um

die Dynamomaschinen zur Erregung zu bringen (dieselben erregt(sich erst bei 35 Volt), so mussten entsprechende Widerstände ei geschaltet werden. In Fürfurt benutzte man mit Vorteil soge Wasserwiderstände. Ein Zickzack von eisernen Röhren, durch welcl ein kontinuierlicher Wasserstrom fliess ist isoliert an einer Wand befestigt. D(Wasser fliesst oben ein und kann, nach Bedarf, unten an jeder beliebige Windung austreten. Jede Windun hat unten ausserdem einen Kontal und ist in ihrer Länge so abgepass dass sie so viel Spannung abdrossel als ein im Betrieb befindliches Bad ge brauchen würde. Ein derartiger Wider stand war verhältnismässig billig her zustellen und arbeitete im Betrieb zu vollsten Zufriedenheit. Fig. 34 zeig die Anordnung.

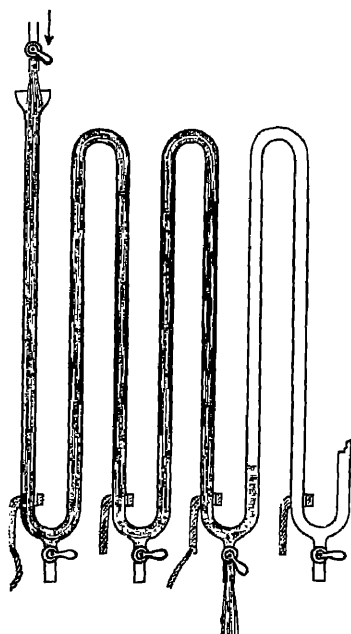


Fig. 34.

Die Stromstärke pro Bad beträg 1000 Ampère, was einer Stromdichte bezogen auf Kathoden- wie Anoden-oberfläche von etwa 100 Amp/qm entspricht. Die Klemmenspannung beträgt 3,3 bis 3,8 Volt. Die Zersetzungsspannung des Chlorzinks in wässeriger Lösung wird mit 2,43 Volt angegeben, so dass also auf Rechnung des Widerstandes in den Kontakten, Elektroden, Elektrolyten u. s. w. ein Spannungsverlust von 1 Volt und darüber zu setzen ist.

Betriebsstörungen.

Säurebildung.

Der elektrolytische Prozess verlief nun von Anfang an durchaus nicht glatt und ohne Schwierigkeiten. Einiger Unregelmässigkeiten, welche in der Reihenzirkulation der Laugen, Verwendung von Retortengraphit u. s. w. ihre Ursache fanden, wurde oben bereits gedacht. Eine weitere Schwierigkeit bestand darin, dass die Bäder bei Beginn des Betriebes nicht nur Chlor und Zink, sondern nebenbei Säure, wahrscheinlich Salzsäure erzeugten. Diese Erscheinung war nun in Fürfurt nicht neu, man hatte dieselbe bereits früher gelegentlich der Verarbeitung anderweitig bezogener Chlorzinklauge beobachtet. Das damals gekaufte Chlorzink war der Analyse nach

von grosser Reinheit und hielt nur geringe Mengen von Schwefelsäure, trotzdem hatte sich die Säurebildung gezeigt und war sogar durch kontrollierende Versuche von dem Lieferanten selbst bestätigt worden. Dass sich aber diese Erscheinung auch bei den eigenen, mit grosser Sorgfalt und grossen Kosten hergestellten und gereinigten Laugen zeigte, kam unerwartet. Die Erscheinung äussert sich etwa in folgender Weise. Bald nach Beginn der Elektrolyse nimmt der Säuregehalt des Bades zu, bis er auf 1 Prozent und darüber gestiegen ist. Das anfangs schön abgeschiedene Zink wird dann schwarz und unansehnlich, die analytischen Untersuchungen auf Zink im Elektrolyten ergeben, dass jetzt überhaupt kein Zink mehr aus den Laugen herausgenommen wird. Es wird jedenfalls das eben niedergeschlagene Metall sofort durch den Säureüberschuss wieder in Lösung gebracht. Nach einer gewissen Zeit hörte die Säurebildung auf, sobald keine frische Lauge zugeführt wurde. Nach dem Neutralisieren des Säureüberschusses mit reinem Zinkoxyd oder Soda und dem Einsetzen einer neuen, unversehrten Kathode arbeitet diese Lauge dann in normaler Weise weiter. Es entsteht Chlor und Zink und wird Säure verbraucht.

Es war nun wohl klar, dass man die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung in einer Verunreinigung des Elektrolyten zu suchen hatte, und dass diese Verunreinigung unter Bildung von Säure in den ersten Stadien des elektrolytischen Prozesses mit zersetzt wurde, aber es war dieser Verunreinigung analytisch wenigstens vorläufig nicht beizukommen. Es ist auch in der Folge nicht dazu gekommen, das Wesen der Verunreinigung analytisch genau festzustellen, es gelang später, dieselbe den Laugen fernzuhalten, und damit begnügte man sich. Immerhin ergaben die Untersuchungen so viel, dass man es mit einer organischen Verbindung zu tun hatte. Durch Schütteln der Laugen mit Äther oder noch besser Benzol liess sich die Verunreinigung extrahieren und blieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als klebrige, harzähnliche Substanz zurück.

Die eingeleiteten Untersuchungen zeigten, dass schon die erste Rohlauge säurebildend sei, allerdings in geringerem Massstabe als die gereinigte Fertiglauge. Ferner stellte sich heraus, dass auch Laugen, die auf andere Weise hergestellt wurden, diese Erscheinung zeigten. Löst man z. B. gewöhnliches Handelszink unter Erwärmen in reiner Salzsäure und benutzt die so erhaltene, eventuell noch gereinigte Chlorzinklauge als Elektrolyt, so bildet sich in den ersten Stadien der Elektrolyse ebenfalls Säure. Es dürfte zu weit führen, auf die langwierigen Untersuchungen genau einzugehen, die zur Ermittlung dieser unliebsamen Verunreinigungen unternommen wurden.

Alle Anzeigen deuteten schliesslich darauf hin, dass man es mit einer Zink- oder Chlorverbindung zu tun hatte, die unter der Einwirkung heisser Chlorzinklauge auf organische Körper entstanden war. So waren beispielsweise die eisernen Laugekästen mit Ölfarbe ausgestrichen, die falschen Böden in diesen Kästen durch hölzerne Träger gestützt u. s. w. Die Ölfarbe wurde abgekratzt, die hölzernen Träger durch eiserne ersetzt, der heissen Chlorzinklauge überhaupt keine Gelegenheit mehr gegeben, in Berührung mit organischen Körpern zu kommen, und die Säurebildung hörte auf. Dass man es mit einer organischen Verbindung zu tun hatte, schien auch daraus hervorzugehen, dass man die Verunreinigung künstlich herzustellen vermochte, indem man normal arbeitende Laugen eine Zeit lang mit organischen Geweben, Holz, Harzen u. s. w. kochte. Kalte Chlorzinklaugen schienen die Bildung der Verunreinigung nicht oder doch in kaum merklicher Weise veranlassen zu können.

Schwammbildung.

Eine nicht geringere Schwierigkeit erwuchs in dem Bestreben des Zinks, sich zum Teil schwammig abzuscheiden. Bekanntlich ist die Neigung zur Schwammbildung für Zink geradezu charakteristisch. Dieser Eigenschaft des Metalls ist es hauptsächlich mit zuzuschreiben, dass die Zinkelektrolyse bis jetzt so wenig Fortschritte machen konnte. Die Schwammbildung kann auftreten, gleichgültig ob man Zinksulfat oder Chlorzink u. s. w. als Elektrolyt benutzt, ob man mit löslichen oder unlöslichen Anoden arbeitet. Eine grosse Anzahl von Forschern haben es sich zur Aufgabe gestellt, die Ursachen der Schwammbildung zu ergründen und Gegenmittel zu ihrer Bekämpfung ausfindig zu machen.

Man kann wohl annehmen, dass jetzt in dieser Hinsicht ziemliche Klarheit geschaffen ist. Wenn die dazu nötigen Untersuchungen so lange währten und häufig nicht mit dem wünschenswerten Erfolg gekrönt waren, so ist dies vielleicht zum Teil mit daraus zu erklären, dass man einerseits bei den Versuchen nicht wissenschaftlich genug vorging, anderseits die Erscheinung nur auf eine einzige Ursache zurückführte, während doch, wie das auch anderwärts häufig der Fall ist, der Gründe viel vorhanden waren.

Kiliani[1]) suchte die Ursache der Schwammbildung in einer Wasserstoffentwicklung. Er wies nach, dass auch bei Anwendung

1) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung“ 1883, S. 251; „Dingl. polyt. Journal“ 288 (1883), S. 258.

löslicher Anoden (Zinkanoden) Gas- und Schwammbildung auftrat, und zwar besonders bei Strömen geringer Dichte und bei Verarbeitung verdünnter Lösungen. In konzentrierten Lösungen nimmt bei steigender Stromdichte die Gasentwicklung mehr und mehr ab und hört schliesslich ganz auf bei einer Dichte von 1848 Amp/qm. Gleichzeitig ist bei dieser Stromdichte das Zink fest und weissglänzend geworden. Nachstehende Tabelle gibt über die Ergebnisse seiner Versuche Aufschluss:

Stromdichte in Amp/qm	Gasentwicklung in Kubikcentimeter pro 1,5 g ausgefällten Zinks	Beschaffenheit des Niederschlages	Stromdichten in Milligramm Zink per Minute und Quadratcentimeter
7,2	2,40	stark schwammig	0,0145
17,9	2,27	desgl.	0,0361
37,4	0,56	desgl.	0,0755
158,5	0,43	der Niederschlag wird dichter, nur an den Rändern noch schwammig	0,3196
317,0	0,33	noch leicht abwischbar	0,6392
1848,3	—	sehr fest und weissglänzend	3,7274
19227,2	—	an den Rändern knospenartig	38,7750

(Die Zahlen der Reihe I sind berechnet aus denen der Reihe IV unter Zugrundelegung einer Zinkabscheidung von 1,21 g pro Ampère-Stunde.)

Aus sehr verdünnten Laugen erhielt Kiliani bei geringen wie auch hohen Stromdichten stets schwammiges Zink unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung. Auch schied sich Zinkoxyd ab.

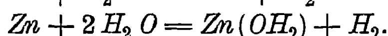
Der Nächste, der sich mit dieser Materie beschäftigte, scheint Nahnsen gewesen zu sein[1]). Er stellte Versuche an über die Beziehung von Stromdichte und Schwammbildung und fand dabei die Richtigkeit der Theorie Kilianis in Bezug auf Stromdichte bestätigt. Bei einer Stromdichte von 6,64 Amp/qm wurde lebhafte Wasserstoffentwicklung und starke Schaumbildung beobachtet, bei 159,4 Amp/qm fand keine Gasentwicklung mehr statt, das ausgefällte Zink war fest und von weisser Farbe. Dies änderte sich auch nicht, wenn man der neutralen Zinklösung etwas freie Schwefelsäure zufügte, in Bezug auf den Zinkniederschlag, er blieb gut, dagegen fand jetzt an der Kathode eine Wasserstoffentwicklung statt. Jedoch stammt

1) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1891, S. 393 ff.; „Dingl. polyt. Journal" 1893, Bd. 288, S. 259; D. R.-P. Nr. 56700 vom 20. Juni 1890.

dieser Wasserstoff von der Zersetzung der Säure und ist primärer Natur, als solcher mithin unschädlich, nur das Auftreten von sekundär gebildetem Wasserstoff ist von schlimmer Bedeutung. Das Auftreten des sekundären Wasserstoffes ist dahin zu erklären, dass sich bei geringen Stromdichten die ausgeschiedenen allerkleinsten Zinkteilchen im Augenblick ihres Entstehens unter Wasserzersetzung wieder oxydieren, wodurch natürlich eine äquivalente Menge Wasserstoff frei wird.



$$Zn + H_2 O = Zn O + H_2$$



$$Zn + 2 H_2 O = Zn (OH_2) + H_2.$$

Der Zinkschwamm ist also ein Gemenge von Zink und Zinkoxyd (Zinkhydroxyd). Nahnsen kommt zu der Schlussfolgerung, dass die Bildung von Zinkschwamm zu umgehen ist, wenn man mit Kiliani unter hohen Stromdichten arbeitet, jedoch hat er für das Arbeiten mit hohen Stromdichten aus praktischen Gründen nicht viel übrig. Es ist damit eine Erhöhung der Spannung, also auch eine Steigerung der notwendigen Betriebskraft verbunden. Bekanntlich nimmt nun mit steigender Temperatur die Intensität einer chemischen Reaktion zu und verringert sich mit abnehmender Temperatur. Dieser Grundsatz muss auch für die durch die obigen Gleichungen veranschaulichten Prozesse Geltung haben, es muss also durch eine Abkühlung der Laugen die sekundäre Bildung des Wasserstoffgases zu hintertreiben und ein guter, fester Zinkniederschlag zu erzielen sein. Nahnsen stellte also Versuche an, um die Abhängigkeit der Zinkoxydbildung von der Temperatur aufzuklären. Er verwendete dabei Elektrolyte mit einer Konzentration von 10 bis 60 Prozent Zinksulfat ($Zn SO_4 + 7 H_2 O$). Bei 60 Prozent Zinksulfat krystallisierte an der Anode Salz aus, im übrigen schien sonst die Konzentration ohne wesentlichen Einfluss zu sein. Alle Versuche hatten nur eine Dauer für 1 g Zinkniederschlag.

Folgende Tabelle, welche aus mehr als 120 Versuchen zusammengestellt wurde, gibt eine Übersicht über die von ihm erhaltenen Resultate:

Stromdichte in Amp/qm	Temperatur und Beschaffenheit des Zinkniederschlages			
	0 Grad C.	10 Grad C.	20 Grad C.	30 Grad C.
10	fest	schwammig	schwammig	schwammig
50	fest	beginnend schwammig	schwammig	schwammig
100	fest	fest	beginnend schwammig	schwammig
150	fest	fest	fest	beginnend schwammig
200	fest	fest	fest	fest

Nach Nahnsen bietet die Abkühlung für die elektrometallurgische Zinkgewinnung ausser Ersparnis an elektrischer Arbeit vor allem grösstmögliche Gleichmässigkeit, Einfachheit und Sicherheit des Betriebes. Die Betriebskosten einer Kältemaschine seien sehr gering.

Man mag vielleicht der Ansicht Nahnsens über die Entstehung und das Wesen des Zinkschwammes eine gewisse Wahrscheinlichkeit zugestehen, aber seinen Ansichten über die Vorteile des Elektrolysierens unter Verwendung gekühlter Laugen und geringer Stromdichten wird man schwerlich beistimmen können. Nahnsen hat jedenfalls bei seinen Kalkulationen nicht genügend berücksichtigt, dass die Anwendung niederer Stromdichten eine entsprechend ausgedehntere Apparatur voraussetzt. Ob die daraus erwachsenden Mehrausgaben an Anlage- und Betriebskosten durch die Ersparnis an Kraft, welche übrigens gar nicht so bedeutend ist, gedeckt werden, scheint mir mehr als zweifelhaft. Ich möchte im Gegenteil der Ansicht sein, dass man prinzipiell, natürlich innerhalb gewisser Grenzen, bestrebt sein muss, mit hohen Stromdichten zu arbeiten. Im übrigen beweist er mit seinen Versuchen eigentlich in erster Linie die Richtigkeit der Theorie von Kiliani und erst in zweiter Linie, dass eine Abkühlung der Laugen ebenfalls von günstiger Einwirkung sein kann. Bei 30 Grad C. erhält er mit 200 Amp/qm Stromdichte festes Zink.

In einem kurz darauf genommenen Patent[1]) empfiehlt Nahnsen im Gegensatz zu Nr. 56700 eine Erwärmung der Laugen auf 50 bis 60 Grad C., allerdings benutzt er in diesem Fall ein Doppelsalz des Zinks als Elektrolyten. Die Patentschrift lautet auszugsweise: Die von Herrmann in Vorschlag gebrachten Zinkalkalisulfatdoppelsalze lassen bekanntlich niedere Stromdichten zu als die einfachen Zinksalze, aber sie haben den Nachteil, dass sie infolge ihrer geringeren Löslichkeit schlechter leiten als die einfachen Salze, und dass bei ihnen das Zink zum Anion gehört, so dass es sich erst sekundär abscheidet. Letztere Eigenschaft macht einen glatten Verlauf der Elektrolyse fast unmöglich. Besonders erschwerend ist eine Salzkristallisation an der Anode, welche z. B. bei Verwendung von schwefelsaurem Zinkammonium schon bei einer Stromdichte von 75 Amp/qm auftrat, während unter Benutzung einer einfachen Zinksulfatlauge von 30 Grad Bé. (= etwa 50 Prozent $ZnSO_4 + 7 H_2O$)

1) D. R.-P. Nr. 71155 vom 13. November 1891.

bei 500 Amp/qm noch keine Kristallisation zu bemerken war. Dieser Vorgang ist dadurch bedingt, dass an der Anode zwei Moleküle Zinkvitriol auftreten.

Elektrolysiert man Zinksulfat allein, so spaltet sich dieses in *Zn* und SO_4, aus letzterem entsteht freier Sauerstoff und Schwefelsäure, welche als spezifisch leichter gegenüber der Salzlösung in die Höhe steigt. Ein Alkalidoppelsalz wird unter gewöhnlichen Umständen in $2K$ und $Zn(SO_4)_2$ zerlegt, so dass auch bei unlöslichen Anoden eine Anhäufung von Zinkvitriol an diesen stattfindet, welches die entstehende freie Säure mit zu Boden zieht. Die geringsten Konzentrationsänderungen, von denen im hohen Grade die Eigenschaft des Zinks, kald dem Anion, bald dem Kation anzugehören, abhängig ist, beeinflussen diesen Prozess, so dass die entstehende Säure teilweise nach oben gehen kann, meistens aber nach unten sinkt. Die beste Circulation ist gegen diese Erscheinung ohne Wirkung, wohl hilft dagegen Verdünnung der Lauge, aber auf Kosten der Leitfähigkeit. Erfinder hat nun festgestellt, dass ähnlich wie Verdünnung auch Temperaturerhöhung wirkt. Bei 40 bis 50 Grad C. wird das Doppelsalz in seine beiden Bestandteile gespalten, für die Praxis empfiehlt sich eine Temperatur von 50 bis 60 Grad C., da bei dieser die Spaltung mit unbedingter Sicherheit wie bei den einfachen Salzen erfolgt, so dass sämtliche freie Schwefelsäure wie bei diesen nach oben steigt. Elektrochemisch kann man bei diesen hohen Temperaturen auch gar nicht mehr von einem Doppelsalz reden, ober trotzdem nun der Doppelsalzcharakter in elektrochemischer Beziehung völlig aufgehoben ist, so sind doch die Verhältnisse der Kathodenstromdichten zum Zinkniederschlag dieselben geblieben, so dass augenscheinlich nicht dieser Doppelsalzcharakter des Elektrolyten die Vorbedingung für die Anwendung niederer Stromdichten ist, sondern nur die teilweise oder vollständig sekundäre Reduktion des Zinks durch primäres Alkali.

Der Elektrolyt hält je nach den Stromdichten 45 bis 90 g Zinksulfat ($ZnSO_4 + 7\,aq$) und 300 bis 150 g Alkalisulfat pro Liter, es kann also auch in chemischer Hinsicht nicht mehr von einem Doppelsalz die Rede sein. Die Vorteile dieses Verfahrens sind folgende:

1. Einfache Circulation.
2. Grosse Leitfähigkeit.
3. Anwendung jeder Stromdichte (10 bis 150 Amp/qm).
4. Anwendbarkeit für lösliche Anoden.
5. Verminderung der Polarisation durch erhöhte Temperatur.

6. Geringster Arbeitsaufwand. Bei Anwendung einer Dampfmaschine mit Kondensation kann man die Tonne Zink mit 3 bis 3,5 Tonnen Kohle gewinnen.

Bei einem Versuch, bei welchem mit einer Temperatur von 92 Grad C. bei 100 Amp/qm Stromdichte gearbeitet wurde, trat keine Schwammbildung ein, obgleich sich an der Kathode Wasserdampfblasen bildeten. In einem Zusatzpatent[1]) empfiehlt Nahnsen noch die Anwendung von Diaphragmen sowie getrennte Circulation von Anoden- und Kathodenflüssigkeit.

Die Ansichten Nahnsens über die elektrolytischen Vorgänge bei der Zersetzung von Doppelsalzen dürften wahrscheinlich nicht ohne Widerspruch bleiben, aber abgesehen davon bleibt der Wert des Patentes ein fraglicher. Hauptsächlich nur um mit niederen Stromdichten arbeiten zu können, scheut er sich nicht, die Unannehmlichkeiten und Umständlichkeiten in den Kauf zu nehmen, welche ein Erwärmen des Elektrolyten und Elektrolysieren bei höherer Temperatur naturgemäss im Gefolge haben müssen.

Nach Hasse[2]) hat sich dann auch das Verfahren gelegentlich auf Friedrichshütte in Oberschlesien vorgenommener Versuche durchaus nicht bewährt. Das Zink fiel porös aus, wodurch beim Umschmelzen bedeutende Metallverluste erstanden. Ferner war der aus den Bädern aufsteigende Dunst äusserst lästig. Eine Abkühlung der Laugen auf 8 bis 10 Grad C. zeigte keinen wesentlichen Einfluss. Am besten verlief der Prozess bei 15 bis 20 Grad C.

Pertsch[3]) will Gemische von Haloïdsalzen mit Oxalaten elektrolysieren. Nach ihm besteht die Schwierigkeit des Elektrolysierens darin, dass sekundäre Produkte gebildet werden. So entstehen Haloïdsäuren, Oxychloride u. s. w., von denen die erstere das niedergeschlagene Metall wieder auflösen, die letzteren sich auf den Elektroden absetzen und durch ihre schlechte Leitfähigkeit Spannungsverluste erzeugen. Pertsch setzt dem Elektrolyten eine Lösung von oxalsaurem Zink in wässeriger Lösung von Oxalsäure zu. Die günstige Wirkung dieses Zusatzes ist begründet in der ausserordentlich leichten Zersetzbarkeit des Salzes in Metall und Säureradikal, es wird vor dem Haloïdsalz zerlegt. Das frei werdende

---

1) „Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate", Bd. 45, S. 322.

2) D. R.-P. Nr. 70394, Zusatz zu Nr. 64452.

3) D. R.-P. Nr. 66185 vom 29. März 1892; „Dingl. polyt. Journal" 1893, Bd. 288, S. 261.

Anion $\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}$ zersetzt seinerseits gelöstes Chlorzink unter Rückbildung von neuem oxalsauren Zink und gasförmigen Chlor. Letzteres verwandelt gelöstes Eisenchlorür in Eisenchlorid. Die Bildung von Chlor und chlorigen Säuren wird vollständig vermieden, ebenso findet keine merkliche Wasserzersetzung statt, was sonst bei der Chlorzinkelektrolyse bekanntlich der Fall ist.

Der Gedanke, oxalsaure oder ähnliche Salze wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit durch Chlor, Sauerstoff u. s. w. als Depolarisationsmittel für die Elektrolyse zu verwenden, ist nicht neu. Vor Pertsch haben Classen[1]) sowie Reinhardt und Ihle[2]) Zinkalkalioxalat mit freier Oxalsäure als Elektrolyt zur quantitativen elektrolytischen Zinkbestimmung empfohlen. In der galvanischen Verzinkung werden weinsaure, benzoësaure, oxalsaure Salze mit Erfolg verwendet. Die organischen Säuren werden dabei aber zu Kohlensäure oxydiert und entwertet. Die Anwendung solcher Salze stellt sich also für die elektrolytische Metallgewinnung zu teuer, so dass eine Rentabilität des Verfahrens von Pertsch ausgeschlossen ist.

Schon früher hat Borchers[3]) über diese Materie recht bemerkenswerte Winke gegeben. Nach ihm gibt es ausser den oben angeführten Salzen noch verschiedene andere organischer Natur, die gestatten, zwischen dem Ausgangs- und Endpunkt Stationen zu machen und gerade dann eine Unterbrechung eintreten zu lassen, wenn das neu entstandene Oxydationsprodukt dem Ausgangsprodukt gegenüber an Wert nicht verloren, sondern im Gegenteil gewonnen hat.

Ein solches Material ist gegeben in vielen Destillationsprodukten des Steinkohlenteers, hauptsächlich in den Kreosolen. Borchers hat sich bei seinen Versuchen meistens der sogen. flüssigen Karbolsäure bedient, des bekannten Kresolgemisches, welches nach der Entfernung der leichten, siedenden eigentlichen Karbolsäure zurückbleibt. Das Kresol $[C_6 H_4 (CH_3) OH]$ allerdings ist als solches nicht zu verwenden, da es unlöslich in Wasser ist. Es löst sich aber leicht in Kali- oder Natronlauge oder kann, wenn man diese Lösungen nicht verwenden will, durch Digerieren mit konzentrierter Schwefel-

1) „Handwörterbuch" von Fehling; Classen, „Quantitative Analyse durch Elektrolyse".

2) „Journal für prakt. Chemie", Bd. 24, S. 193.

3) Borchers, „Elektrometallurgie", II. Auflage, 1896, S. 271; ebenda I. Auflage; „Zeitschr. für angewandte Chemie" 1891, S. 596.

säure in Kresolsulfosäure [$C_6 H_3 \cdot CH_3 \cdot SO_3 H \cdot OH$] übergeführt werden, welche als solche und in Gestalt ihrer Salze einen ausgezeichneten Elektrolyten abgibt. Diese Sulfosäuren werden durch die anodischen Vorgänge allmählich vollständig in Kohlensäure, Schwefelsäure und Wasser zersetzt. Bei rechtzeitiger Unterbrechung lassen sich aber auch eine ganze Reihe wertvoller Oxydations-Zwischenprodukte herstellen, es befinden sich darunter die verschiedenen Oxybenzoësäuren [$C_6 H_4 \cdot OH \cdot COOH$], Chinone [$C_6 H_4 O_2$] u. s. w.

Coehn[1]) sucht den Grund der Schwammbildung darin, dass die als Nebenprodukt auftretenden Wasserstoffbläschen an der Kathode anhaften und dadurch eine dichte Metallablagerung unmöglich machen. Bei seinen Versuchen hat sich in allen Fällen die Anwendung eines intermittierenden Stromes als vorteilhaft erwiesen. Bei der Elektrolyse von schwefelsaurem Zink liess sich ein kompakter, fester Niederschlag erzielen mit etwa 50 Unterbrechungen in der Minute bei 50 Amp/qm Stromdichte. Um den ganzen Strom auszunutzen, muss eine beständige Umschaltung zwischen zwei Bädergruppen von einer zur anderen getroffen werden.

Eschellmann[2]) will für denselben Zweck nur einen undulierenden, d. h. einen in seiner Stärke auf- und abschwankenden Strom verwendet wissen, ohne das Bad zeitweise ganz stromlos zu lassen wie Coehn. Der pulsierende Strom teilt den Ionen eine vibrierende Bewegung mit und bewirkt so, dass sie die Abscheidungswiderstände leichter überwinden können, und dass sich das Metall gleichmässig in dichtem, metallischem Zustande niederschlägt.

Verfasser hat zur Zeit das Verfahren Eschellmanns selbst ausprobiert und dabei dicke Platten guten festen Zinks erhalten, den Anschauungen Eschellmanns über die Wirkung des undulierenden Stromes möchte er aber nicht beipflichten. Wenn der pulsierende Strom den Ionen eine vibrierende Bewegung erteilen soll, so kann dies nur so geschehen, dass er sie in ihrer Wanderungsgeschwindigkeit beeinflusst. Das ist aber nicht möglich, ein schwächerer oder stärkerer Strom kann nicht zu einem langsameren oder schnelleren Fortbewegen der Ionen Veranlassung geben, die Stromstärke ist nur massgebend für die Anzahl der Wanderer.

Bei beiden Verfahren, bei dem von Coehn sowohl wie bei dem von Eschellmann wird die Beschaffung der Apparatur zur

---

1) D. R.-P. Nr. 75482 vom 1. Juli 1893.
2) D. R.-P. Nr. 124622 vom 28. Februar 1897.

häufigen und andauernden Umschaltung grosser Elektrizitätsmengen sicherlich technische Schwierigkeiten machen.

Lindemann[1]), welcher mit Zinksulfat als Elektrolyt arbeitet, sucht die Schwammbildung durch einen Zusatz von Schwefelzink zu hintertreiben. Eine neutrale Zinkvitriollösung mit 50 Prozent $ZnSO_4 + 7H_2O$ entprechend 37 bis 38 Grad Bé., welche keine Verunreinigungen mehr enthalten darf, wird mit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung behandelt. Es bildet sich dabei ein beträchtlicher Niederschlag von Schwefelzink, welcher nach dem Klären etwa den dritten Teil des Fällungsgefässes einnimmt. Niederschlag und die jetzt saure Lauge werden getrennt und letztere in geeigneter Weise wieder angereichert. Der Niederschlag wird mit einer Zinkvitriollösung obiger Konzentration in einem elektrolytischen Bad zusammengebracht, durch Umrühren in derselben verteilt und auch während des Betriebes durch öfteres Aufwirbeln suspendiert erhalten. Die Anoden bestehen in Bleiplatten, die Kathoden in solchen aus Zink. Das in der Lauge fein verteilte Schwefelzink bewirkt, dass sich das Metall in fester Form auf den Kathoden niederschlägt. Es neutralisiert teilweise die gebildete Schwefelsäure, ohne sie jedoch völlig zu zerstören. Das Schwefelzink wird mit der Zeit unter Zurücklassen von Schwefel verbraucht und muss dann ersetzt werden. Geruch nach Schwefelwasserstoff tritt nicht auf. Der Verlauf der Reaktion ist in folgenden Gleichungen wiedergeben:

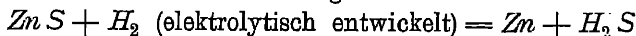


$$H_2SO_4 + ZnS = H_2S + ZnSO_4$$



$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S.$$

(Entgegen dieser Deutung ist Peters[2]) der Meinung, dass nachstehende Reaktionen vor sich gehen:



$$ZnS + H_2 \text{ (elektrolytisch entwickelt)} = Zn + H_2S$$



$$ZnSO_4 + H_2S = ZnS + H_2SO_4.)$$

Der Sauerstoff (Ozon) entsteht immer an der Anode und gibt Veranlassung zur Bildung von Bleisuperoxyd, welches zeitweise entfernt wird. Der Gehalt an freier Schwefelsäure nimmt im Bad beständig zu, man kann arbeiten bis zu einem Gehalt von 5,6 Prozent (H_2SO_4). Bei diesem Gehalt ist die Grenze der Zinkabscheidung erreicht, es ist deshalb zweckmässig, früher aufzuhören. Man hebt die Kathoden aus dem Bad und entfernt durch Spülen mit Wasser anhängende Lauge und Schwefelzink. Die Stromdichte beträgt 108,5 Amp/qm bezogen auf die Kathode.

---

1) D. R.-P. Nr. 81640 vom 11. November 1894.

2) Vergl. „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1901, S. 599.

Das dargestellte Zink soll von ausserordentlicher Reinheit sein. Über eine technische Anwendung des Verfahrens ist dem Verfasser nichts bekannt geworden.

Um Schwammbildung zu vermeiden, verwendet Cowper-Coles[1]) als Elektrolyten ein Gemisch von Zinkvitriol und Eisenvitriol mit etwas Eisenoxydsulfat. Die Zusammensetzung der Mischung ist 35 ounces $ZnSO_4$ und 12 ounces $FeSO_4$ pro gallon Wasser (240 g $ZnSO_4$ und 82 g $FeSO_4$ pro Liter). Ein Teil des Eisens wird zweckmässig vorher durch Luft oder Sauerstoff oder Bichromat oxydiert. In dem Elektrolyten befindet sich noch Zinkstaub suspendiert, um die Säure zu neutralisieren. Will man sehr schöne Niederschläge erzeugen, so neutralisiert man die Lauge ausserhalb des Bades mit Zinkstaub. Als Kathoden verwendet Cowper-Coles Eisenblech, als Anoden ein geeignetes Material, wie beispielsweise zusammengepressten Zinkstaub, der mit Zinksulfat gemischt ist. Das Material wird nötigenfalls in einem Rahmen gehalten. Das Patent ist wohl mehr für galvanische Zwecke, obwohl Cowper-Coles es auch für Erzgewinnung beansprucht.

Ein späteres Patent[2]) von Cowper-Coles bringt fast genau dasselbe Verfahren in Vorschlag, es ist aber vielleicht doch nicht ohne Interesse, dasselbe noch besonders anzuführen, weil Cowper-Coles darin die Wirkungsweise seiner Anordnungen erklärt. In eine elektrolytische Zelle, welche mit unlöslichen Anoden und geeigneten Kathoden versehen ist, bringt man einen Elektrolyten, welcher Zinksulfat und Ferrisulfat enthält. Beim Durchgehen des elektrischen Stromes wird an der Anode Sauerstoff frei gemacht, an der Kathode Wasserstoff. Das Ferrisalz wird durch letzteren teilweise zu Ferrosalz reduziert, wodurch eine Bildung von Wasserstoffverbindungen des Zinks, d. h. Zinkschwamm verhindert wird. Zur Erneuerung des Elektrolyten kann man noch Zink in fein verteiltem Zustande zufügen.

Borchers kritisiert das Verfahren wie folgt: „Diese eigenartige Methode flösst wenig Vertrauen ein. Cowper-Coles scheint ganz sicher gehen zu wollen; da bekanntlich einige die Schwammbildung dem Wasserstoff, andere einer Oxydbildung zuschreiben, so setzt er dem Elektrolyten sowohl ein Oxydationsmittel [$Fe_2(SO_4)_3$] als auch ein Reduktionsmittel (Zinkstaub) zu."

In einem anderen Falle[1]) vermeidet Cowper-Coles die Entstehung von Schwamm durch Einleiten von Luft, Leuchtgas oder

1) Engl. Patent 2999 vom Jahre 1895.

2) Amerik. Patent 623888 vom 25. April 1899.

Kohlensäure in die Kathodenflüssigkeit während der Elektrolyse. Als Elektrolyt dient eine neutrale Lösung von 41,02 Prozent Zinksulfat und 1,13 Prozent Ferrosulfat, die Stromdichte ist 150 Amp/qm. Die Kathode rotiert und macht 70 Umdrehungen in der Minute.

Die Einrichtung des Einleitens von Luft sowie der rotierenden Kathoden war im Jahre 1898 nicht mehr neu, den Vorschlag, Leuchtgas oder Kohlensäure einzublasen, wird Cowper-Coles wohl selbst nicht recht ernst genommen haben. Abgesehen vom Kostenpunkte dürfte namentlich das Leuchtgas-Verfahren in der Anwendung etwas sehr bedenklich sein.

Verfasser möchte noch darauf aufmerksam machen, dass Cowper-Coles in den drei oben angeführten Patenten seinem Elektrolyten eigens Eisensalz zusetzt, welches andere Erfinder sorgfältigst, oft unter erheblichen Kosten entfernen.

Bei einer späteren Gelegenheit[2]) hat Cowper-Coles Versuche angestellt, Zink bei verschiedenen Stromdichten unter einem Druck von annähernd 70 Atmosphären niederzuschlagen. Als Zersetzungsgefäss diente ein einfacher cylindrischer Autoklav. Es wurden Stromdichten von 170 bis 1000 Amp/qm angewendet. Die besten Resultate in Bezug auf Dichtigkeit und ebene Oberfläche des Niederschlages wurden bei einer Stromdichte von 500 Amp/qm erzielt. Der Elektrolyt bestand in einer schwach sauren Lösung von Zinksulfat, vor Beginn der Versuche wurde der Lösung noch etwas Zinkstaub zugesetzt. Die Anoden bestanden aus Zink, die Kathoden aus weichem Flusseisen. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nummer des Versuchs I	Zeit in Minuten II	Kathodenoberfläche in Quadratcentimetern III	Stromstärke in Ampère pro Quadratmeter IV	Gewicht des Niederschlags in Gramm V	Berechnetes Gewicht in Gramm VI	Berechnetes Gewicht 1 Amp.-Stunde = 1,21 g VII
1	60	17,5	150	3,2	2,80	0,32
2	60	13,0	200	1,56	2,80	0,31
3	60	10,5	250	0,84	2,80	0,32
4	60	7,5	350	0,40	2,80	0,32
5	60	36,0	450	4,50	13,64	1,98
6	60	28,8	550	4,50	13,44	1,92
7	60	24,0	650	6,36	13,44	1,98
8	60	24,0	760	5,60	15,16	2,18

Wie Cowper-Coles zu den Zahlen der Reihen V und namentlich VI gekommen ist, ist mir nicht erklärlich, jedenfalls stehen sie

1) „The Electrician" 1898, Bd. 41, S. 382; „Dingl. polyt. Journal" 1899, Bd. 311, S. 98.

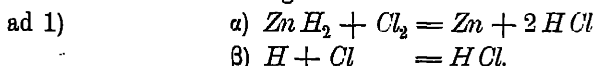
2) Vergl. „Zeitschr. f. Elektrochemie" VI, 1900, S. 435.

in krassem Widerspruch zu denjenigen der Reihen II, III und IV. Aus diesem Grunde sind in Reihe VII von mir die Gewichte der Niederschläge angegeben, wie sie sich berechnen lassen unter der Voraussetzung, dass pro Ampère-Stunde 1,21 g Zink abgeschieden wird.

Siemens & Halske haben ebenfalls die Frage der Schwammbildung studiert und Gegenmittel vorgeschlagen. In einem ersten Verfahren[1]) führen sie die Schwammbildung auf das Auftreten von nascierendem Wasserstoff zurück. Der Wasserstoff tritt mit den abgeschiedenen Zinkteilchen leicht zu einer Zinkwasserstoffverbindung ($Zn\,H_2$) zusammen. Diese Verbindung nun ist es, welche unter dem Namen Zinkschwamm in lästiger Weise bei der Zinkelektrolyse auftritt. Die Zerstörung des schädlichen Zinkwasserstoffes lässt sich erreichen, bezw. seine Entstehung überhaupt vermeiden, dadurch dass man den Wasserstoff an Halogene bindet. Es kann dies geschehen:

1. Durch Zusatz von Chlor-, Brom-, Jod-Lösung oder -Gas.
2. Durch Zusatz von unterchloriger oder unterbromiger Säure.
3. Durch Zusatz von organischen Körpern, welche leicht Chlor abgeben, z. B. wasserlösliche Chlorhydrine des Glycerins und anderer Glykole.

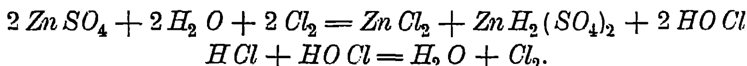
Man hat dann folgende Reaktionen:



ad 1) α) $Zn\,H_2 + Cl_2 = Zn + 2\,H\,Cl$

β) $H + Cl = H\,Cl.$

Die nach α und β entstandenen geringen Mengen von $H\,Cl$ wirken auf die unterchlorige Säure, welche bei einem Überschuss in Zinkvitriollösung stets entsteht, ein nach der Gleichung:



$$2\,Zn\,SO_4 + 2\,H_2\,O + 2\,Cl_2 = Zn\,Cl_2 + Zn\,H_2\,(SO_4)_2 + 2\,HO\,Cl$$

$$H\,Cl + HO\,Cl = H_2\,O + Cl_2.$$

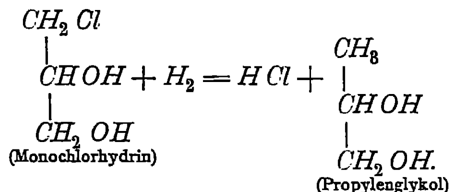


ad 2) α) $Zn\,H_2 + HO\,Cl = Zn + H_2\,O + H\,Cl.$



β) $H_2 + HO\,Cl = H_2\,O + H\,Cl.$

ad 3)



$$\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_2\,OH \end{array} + H_2 = H\,Cl + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_2\,OH. \end{array}$$

(Monochlorhydrin) (Propylenglykol)

Siemens & Halske benutzten bei diesen Versuchen als Elektrolyt schwefelsaures Zink.

---

1) D. R.-P. Nr. 66592 vom 17. April 1892.

Die Angaben des Patentes Nr. 66 592 sind nicht ganz einwandfrei. Die Existenz eines Zinkwasserstoffes ist nicht sicher. Einige Beobachtungen sprechen für das Vorhandensein eines solchen in Gasform, während die Existenz einer festen Verbindung zwischen Zink und Wasserstoff sehr zweifelhaft ist[1]). Sodann müsste die günstige Einwirkung des Halogengases bei der Chlorzinkelektrolyse ebenfalls zu konstatieren sein. Der Kathodenelektrolyt hält bei der Chlorzinkelektrolyse trotz Membranen und trotz getrennter Circulation stets beträchtliche Mengen (0,01 Prozent) freien Chlorgases. Es ist aber meines Wissens bisher nicht nachgewiesen, dass dieses freie Chlor eine schwammige Abscheidung von Zink verhindert.

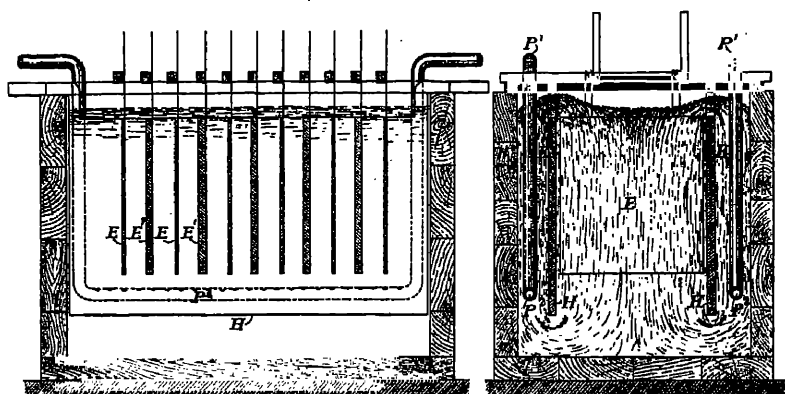


Fig. 35. Fig. 36.

In dem englischen Patent Nr. 13434 vom Jahre 1895[2]) suchen Siemens & Halske der Schwammbildung durch eine sehr starke Laugenbewegung mittels Einblasen von Luft entgegen zu arbeiten. Die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs auf die Verunreinigungen soll an den besseren Resultaten wesentlich Anteil haben.

Die Arbeitsweise des Patentes ist folgende: Die Zinkerze werden zum Zweck der Bildung von Oxyd abgeröstet und letzteres am besten mit Schwefelsäure gelöst. Nach erfolgter Reinigung wird elektrolysiert unter Einblasen von Luft. Fig. 35 und 36 zeigen den Elektrolysierapparat in Längs- und Querschnitt. Als Kathoden dienen Zinkplatten, als Anoden Kohle oder ein sonst durch Sauerstoff wenig

1) Vergl. hierzu: „Michaelis, Ausführliches Lehrbuch der anorg. Chemie" 1884, 5. Aufl., 3. Abteilung, S. 771; Dammer, „Handbuch der anorg. Chemie" 1894, II. Band, 2. Teil, S. 459.

2) „Zeitschr. f. Elektrochemie" 1895, S. 357.

beeinflusstes Material. An beiden Seiten der Elektrodenreihen sind Holzwände HH derart in die Zellen eingesetzt, dass sie nicht ganz bis auf den Boden und auch nicht ganz bis an den Flüssigkeitsspiegel heranreichen. In die so entstandenen Abteilungen K führen die Rohre P_1 hinab, die in den mit feinen Öffnungen versehenen Rohren P_2 ihre Fortsetzung finden. Durch die feinen Öffnungen von P_2 strömen Luftbläschen aus und steigen in K empor. Sie veranlassen dabei ein gleichzeitiges Steigen der Flüssigkeit, welche sich nun über die Wände H in den Elektrolysierraum ergiesst. 1 cbm Luft soll auf 2,5 qm Kathodenoberfläche pro Stunde genügen. Die Stromdichte beträgt 50 Ampère auf den Quadratmeter bezogen auf die Kathode. Die Zinklauge hat 10 Grad Bé. und hält 5 bis 10 g freie Schwefelsäure im Liter.

Borchers ist nicht der Ansicht, dass der Luftsauerstoff die Schwammbildung verhindert, da es bei der Elektrolyse von schwefelsaurem Zink an und für sich nicht an oxydierend wirkenden Stoffen fehlt, z. B. ist immer Überschwefelsäure nachzuweisen. Wenn also nach dem Verfahren gute Resultate erzielt wurden, so ist eher anzunehmen, dass durch die lebhafte Bewegung des Elektrolyten in die Lauge hineindiffundierende Überschwefelsäure beseitigt oder in ihrer Bildung ganz verhindert wurde. Die Art der Laugenbewegung ist nicht neu, sondern in ähnlicher Weise schon von Gebrüder Borchers bei der Kupferraffination angewandt[1]).

Im D. R.-P. Nr. 91513 vom 28. Juni 1893 unterzieht Hoepfner die Schwierigkeiten, welche sich der Zinkelektrolyse entgegenstellen, einer näheren Betrachtung: Man hat bislang kein tadelloses Zink herstellen können, weil sich das Zink einerseits gern schwammig abscheidet und weil es anderseits Neigung zeigt zu Zackenbildung an den Rändern. Beide Übelstände sind zum Teil auf die Verwendung des Retortengraphits zurückzuführen. Die Anoden aus diesem Material sind nur in mehr oder minder unregelmässigen Stücken zu haben. Dieser Umstand bedingt eine ungleichmässige Verteilung des Stromes. An Stellen niederer Dichte wird sich leicht Schwamm bilden, an solchen höherer werden leicht Zacken entstehen. Der Elektrolyt wird durch die verschiedenen Stromdichten verschieden schnell entzinkt, was ebenfalls zu weiteren Unregelmässigkeiten führt. Das in der Kupfergewinnung mit Vorteil angewandte Verdichtungsverfahren von Elmore in die Zinkelektrolyse zu über-

---

1) Vergl. hierzu Borchers, „Elektometallurgie“ 1896, II. Auflage, S. 184 u. 185.

nehmen, ist aus wirtschaftlichen Gründen nicht angängig. Dagegen werden alle Übelstände vermieden durch Einführung beweglicher Kathoden. Eine Bewegung der Kathoden bei Zink ist bislang nicht vorgeschlagen worden, weil sie bei der leichten Oxydierbarkeit dieses Metalles widersinnig erschien. Wenn man aber mit hohen Stromdichten arbeitet, so ist auf diese Weise keine Oxydation des Zinks zu befürchten. Die Einrichtung hat den Vorteil, dass man mühelos die Kathoden fortwährend beaufsichtigen kann, da dieselben zur reich-

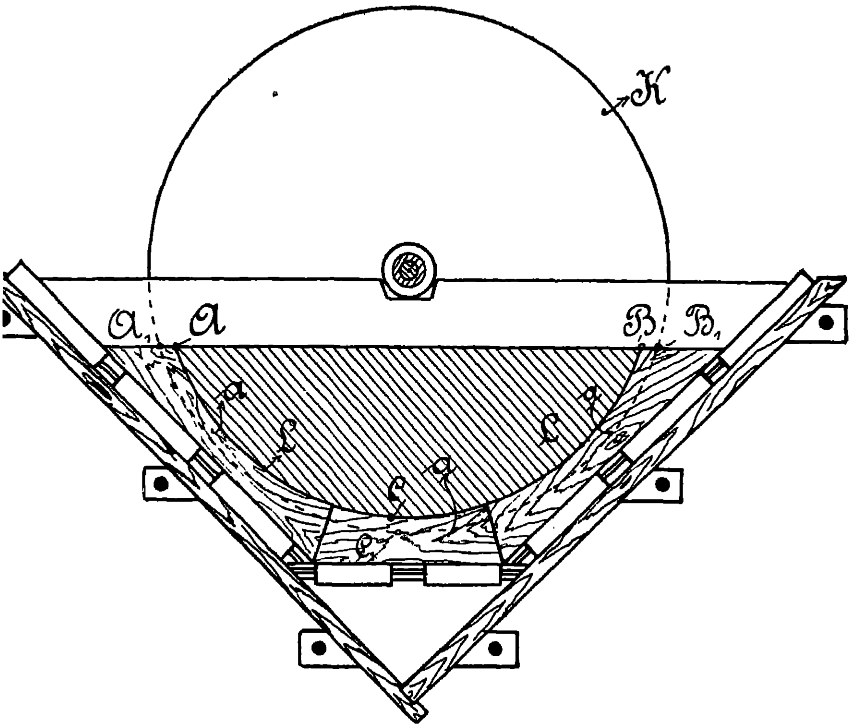


Fig. 37.

lichen Hälfte aus der Flüssigkeit herausragen. Man kann etwaige Zacken bequem entfernen und so die Membranen, deren Verwendung bei der Chlorzinkelektrolyse unbedingt notwendig ist, gegen Zerstörung schützen. Die auf den Kathoden haftenden Wasserbläschen werden leicht abgelöst.

Die Einrichtung und Anordnung der rotierenden Kathoden wurde bereits oben eingehend besprochen. Man kann dem Erfinder wohl zugestehen, dass diese Einrichtung auf die Erzeugung eines dichten Zinkniederschlages von günstiger Einwirkung ist.

Einen recht brauchbaren Vorschlag zur Verhütung der Zackenbildung macht Eschellmann[1]). Um die grössere Stromdichte an den Rändern der Kathode einigermassen zu kompensieren, schaltet er einen ringförmigen Widerstand in Gestalt von sogen. Verjüngungshölzern ein und verkürzt so gewissermassen die wirksamen Oberflächen der Elektroden gegeneinander. Aus Fig. 37 mag die Einrichtung ersehen werden. K ist die Kathode, deren in das Bad eintauchender Teil durch das Segment $A_1\ C_1\ B_1$ bezeichnet ist, während nur das kleinere Segment $A\ C\ B$ als wirksam bezeichnet werden darf, da die übrige Oberfläche durch die drei Verjüngungshölzer a, welche in die Seitenbohlen der Anodenzelle eingepasst sind, verdeckt werden. Die Idee, die eine Elektrode gegen die andere zu verkürzen, ist zwar nicht neu, aber auf die technische Zinkelektrolyse vor Eschellmann meines Wissens nicht angewendet worden. Die Anordnung bewährte sich sehr gut.

Als ein dem Hoepfner-Prozess in vieler Beziehung ähnliches und nachgebildetes, aber nicht verbessertes Verfahren könnte man das von Hurter und der United Alkali Company limited[2]) bezeichnen.

Die Erfindung erstreckt sich auf die wässerige Elektrolyse vornehmlich von Chlorzink. Das Elektrolysiergefäss ist filterpressenbadähnlicher Konstruktion, wie die zuerst von Hoepfner verwendeten. Es ist zusammengesetzt aus Rahmen von Holz oder Schiefer mit seitlichen Abschlussplatten. Anoden- und Kathodenkammern sind durch Membranen aus Pergament, Nitrotuch, Tonplatten u. s. w. getrennt. Die Anodenräume sind allseitig abgeschlossen und mit Abzugsvorrichtungen für das entwickelte Chlorgas versehen. Die Kathoden bestehen aus geschlossenen eisernen Cylindern, welche oben und unten mit Zapfen ausgerüstet sind, die in Führungen laufen. Diese Einrichtung ermöglicht eine Rotation der Cylinder. Der Antrieb erfolgt durch Zahnrad oder in sonst geeigneter Weise. Die Vorrichtung zur Rotation ist über dem Bad angebracht und beansprucht den ganzen Raum, so dass die Anoden seitlich in das Bad eingesetzt werden müssen. Wenn sich genügend viel Zink an den Kathoden festgesetzt hat, so werden sie herausgenommen und nach dem Trocknen in ein Bad flüssigen Zinkmetalls getaucht, um das Elektrolytzink abzuschmelzen.

Die Fig. 38 bis 41 zeigen die Anordnung. $a, a \ldots$ sind die mit den Zapfen $d, d \ldots$ versehenen Kathoden, $b, b \ldots$ die durch die

1) D. R.-P. Nr. 117067 vom 5. Januar 1898.
2) Engl. Patent 28764 vom 4. August 1896.

Seitenwand des Bades durchgeführten Anoden, $c, c \ldots$ die Diaphragmen. Schon bei oberflächlicher Betrachtung wird man sich eines gewissen Zweifels über die Zweckmässigkeit des Apparates nicht erwehren können, namentlich was die Haltbarkeit der im Bade befindlichen Führungen und Zapfen anlangt und die Möglichkeit, das Gefäss bei den zahlreichen seitlichen Durchbohrungen für die Anoden genügend dicht zu halten.

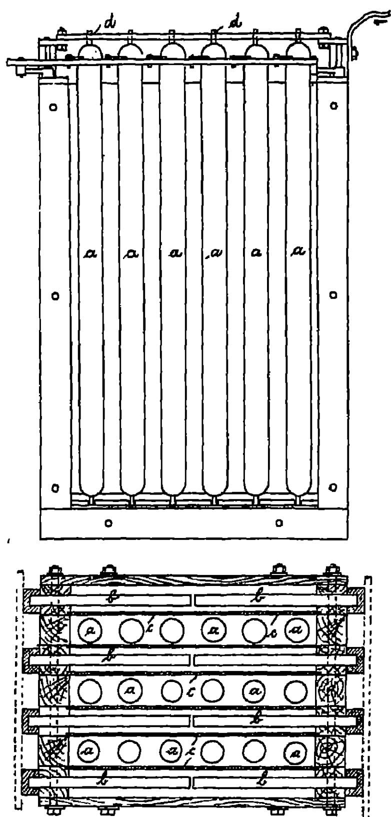


Fig. 38 u. 39.

Einen von den vorbeschriebenen Verfahren prinzipiell völlig abweichenden Weg schlägt Dumoulin[1]) ein, um die Schwammbildung zu vermeiden. Während des elektrolytischen Betriebes werden isolierende Stoffe derart auf die Kathode aufgetragen, dass nur die besonders hervorragenden Teile des Metallniederschlages (also Zacken, Spitzen u. s. w.) einen dünnen Überzug erhalten.

Die Aufnahme des isolierenden Stoffes seitens der vorstehenden Teile kann in ähnlicher Weise erfolgen wie diejenige der Druckfarbe durch die Drucklettern. Die isolierenden Substanzen, als welche sich fetthaltige Produkte empfehlen, werden im Bad oxydiert oder auch bei Bedarf durch Abnahmevorrichtungen wieder entfernt.

Dass diese Massregel einen gewissen Einfluss gegen die Schwammbildung ausüben kann, ist nicht zu leugnen und dem Verfasser aus der eigenen Praxis bekannt, damit ist sie aber noch keineswegs geeignet, die Schwammbildung überhaupt zu hintertreiben, und dann beansprucht sie sicherlich eine sehr komplizierte Apparatur.

Die zuverlässigsten Nachrichten über das Wesen des Zinkschwammes und über die Ursachen, welche sein Auftreten hervorrufen, verdanken wir den mit grosser Sorgfalt ausgeführten Unter-

1) D. R.-P. Nr. 84834 vom 9. April 1895.

suchungen von Mylius und Fromm[1]) und den darauf folgenden von Foerster und O. Günther[2]).

Nachdem sich Mylius und Fromm eingehend mit den verschiedenen Methoden zur Reinigung der Zinklösungen beschäftigt haben, gehen sie zur Elektrolyse der reinen Lauge über. Der Elektrolyt besteht in einer Zinkvitriollösung mit 40 Prozent $Zn\,SO_4$. Die Stromdichte ist 150 Ampère auf den Quadratmeter. Die an der Anode gebildete Säure wird immer mit reinem Zinkoxyd neutralisiert, so dass das Bad von annähernd gleicher Zusammensetzung bleibt, man elektrolysiert eigentlich Zinkoxyd. Anoden- und Kathodenraum sind durch eine Membrane aus Seidentaffet getrennt. Für gute Mischung der Lauge sorgt eine Rührvorrichtung. Die analytischen Untersuchungen lassen schliessen, dass der Zinkschwamm aus einem Gemisch von metallischem Zink und Zinkoxyd besteht. Man kann den Schwamm nicht in Quecksilber auflösen, ohne dass ein Rest von Zinkoxyd zurückbleibt. Dieser Rest beträgt allerdings meist nicht über 1 Prozent. Die Versuche lehrten, dass das schwammförmige Zink nur dann entsteht, wenn die Bedingungen für eine Ablagerung von Zinkoxyd vorhanden sind. Aus diesem Grunde wird die Bildung des Zinkschwammes auch durch Oxydationsmittel wie Wasserstoffsuperoxyd, Zinknitrat, Terpentinöl u. s. w. befördert. Ebenso wirken anwesende fremde Metalle, welche elektromotorisch die Oxydation des Zinks veranlassen, wie Kupfer, Arsen, Antimon u. s. w.; die Möglichkeit, dass Wasserstoff mitwirkt, soll nicht ausgeschlossen sein, die Annahme von Siemens & Halske[3]) halten

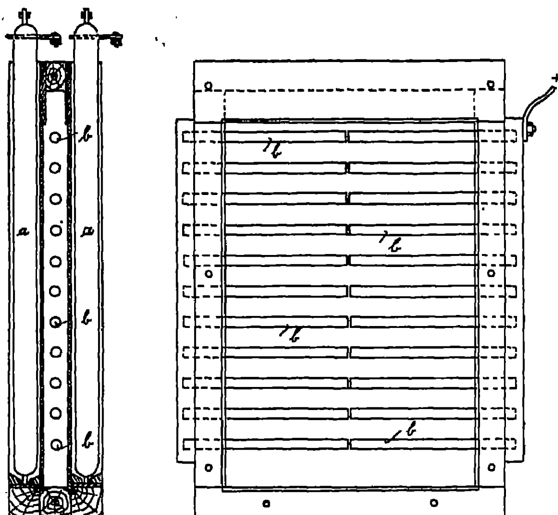


Fig. 40 u. 41.

1) „Zeitschr. für Elektrochemie" 1895, Bd. 5, S. 144.
2) Ebenda 1898, V, S. 1; 1899, VI, S. 301.
3) Vergl. S. 155.

Mylius und Fromm aber für nicht haltbar. Eine gewisse Stromdichte ist ebenfalls angebracht, sie soll mindestens 100 Amp/qm betragen, weiter ist es zweckmässig, das Zink auf beiden Seiten der Kathode niederzuschlagen.

Aus den Resultaten erstmaliger Versuche glaubten Foerster und Günther schliessen zu dürfen, dass der Zinkschwamm in neutraler oder schwach basischer Zinksulfat- oder Zinkchlorid-Lösung entsteht, wenn neben den Zinkionen Wasserstoffionen in solchen Mengen entladen werden, dass durch die Konzentration der dabei an der Kathode zurückbleibenden Hydroxylionen das Löslichkeitsprodukt von basischem Zinksulfat überschritten wird. Wenn sich diese Salze neben metallischem Zink an der Kathode ausscheiden, so stören sie die Abscheidung eines gleichmässigen Niederschlages und verursachen die Absetzung lockerer, schwammiger Massen. Eine Zinkoxydbildung wird nun stets begünstigt durch Verwendung eines stark verdünnten Elektrolyten, durch Anwesenheit elektronegativerer Metalle, durch Unebenheiten an der Kathode, durch Festhaften von Wasserstoffbläschen; entgegenarbeiten kann man der Schwammbildung durch Verwendung reiner Lauge von höherer Konzentration, durch rege Laugenbewegung und gleichmässige Stromverteilung und schliesslich dadurch, dass man den Elektrolyten stetig schwach sauer hält. Entgegen der Ansicht von Schnabel[1]), dass die Bildung des schwammförmigen Zinks sowohl in neutraler als auch in schwach saurer Lösung eintritt, scheint für Foerster und Günther die Bildung von Zinkschwamm an der Kathode bei Gegenwart von freier Säure durch keinerlei Beobachtung begründet zu sein, falls nur für genügende Laugenbewegung während der Elektrolyse gesorgt ist.

Zur Erprobung der von ihnen aufgestellten Theorie unternahmen Foerster und Günther später Versuche unter Verwendung von alkalischen Zinklösungen als Elektrolyt. Sie gingen dabei von der Überlegung aus, dass bei Gegenwart von freiem Alkali völlig schwammfreies Zink sich abscheiden müsste. Die schädliche Ausscheidung von Zinkoxyd müsste in diesem Falle ausgeschlossen sein, da dieses Oxyd stetig von dem an der Kathode besonders konzentrierten Alkali wieder gelöst wird, einer Übersättigung mit Zinkionen wird auch dadurch vorgebeugt, dass letztere als Bestandteile des Anions sich von der Kathode fortbewegen. Zu ihrem Erstaunen erhielten die Forscher aber aus alkalischen Zinklösungen ein schwamm-

1) „Handb. der Metallhüttenkunde" 1896, Bd. 2, S. 210.

freies Zink nur in den ersten Zeiten der Elektrolyse, nach kurzer Dauer machten sich die Anfänge der Schwammbildung bemerkbar. Die Resultate zahlreicher Versuche brachten sie zu der Überzeugung, dass die Entstehung des Zinkschwammes durch das Alkali eher befördert wird, und zwar um so mehr, je mehr das Hydroxyl in der Lösung das Zink überwiegt, und dass überhaupt das Auftreten von Hydroxylionen neben Zinkionen von geringer Konzentration die Bildung des Zinkschwammes hervorruft. Man kann sich dies vielleicht durch die Vorstellung erklären, dass unter diesen Umständen das Metall in ganz besonders feiner Form zur Abscheidung gelangt.

Das Studium der Originalabhandlungen von Mylius und Fromm, sowie von Foerster und Günther kann jedem Interessenten nur empfohlen werden.

Nach dieser Abschweifung kehren wir zur Schilderung des elektrolytischen Betriebes in Fürfurt zurück. Infolge peinlicher Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln war es allmählich gelungen, der Schwammbildung Herr zu werden und gutes Zink zu fabrizieren.

Chlorgeruch.

Mit einem Übel hatte man indes noch zu kämpfen, und dessen Beseitigung ist auch nie ganz gelungen. Es war dies der mehr oder weniger intensive Geruch nach Chlor, der namentlich in der kalten Jahreszeit sich als sehr störend erweisen konnte. Gasförmiges Chlor ist bekanntlich von erstickendem Geruch, greift die Schleimhäute heftig an, reizt, eingeatmet, zum Husten und bewirkt schliesslich Erbrechen und Blutspeien. Nach Lehmann[1]) kann der menschliche Organismus nur zwei bis drei Milliontel Teile Chlor in Luft unbeschadet vertragen. Die Ursache des Chlorgeruches war nicht bestimmt zu ergründen. Verstopfungen in den Leitungen nach den Chlorkalk-Kammern konnten jedenfalls niemals konstatiert werden. In einem gewissen Zusammenhang schien das Auftreten des Geruches mit der Temperatur zu stehen. In der warmen Jahreszeit arbeiteten die Bäder mit einer Temperatur der Laugen von 22 bis 24 Grad C. Unter diesen Umständen war bei sonst gutem Betrieb von einem wirklichen Geruch nach Chlor höchst selten etwas zu spüren, nötigenfalls konnte man sich auch leicht durch Offenhalten einiger Fenster des Arbeitsraumes helfen. In der kälteren Jahreszeit dagegen, wo mitunter die Laugentemperatur nur 8 bis 10 Grad C. betrug, wurde der Geruch intensiver bis zur Unerträglichkeit. Künstliche Ventilation und Heizung des Elektrolysenraumes brachten nur teilweise Abhilfe.

1) Vergl. Lunge, „Handbuch der Soda-Industrie“ 1899, Bd. 3, S. 237.

Hoepfner wollte den Chlorgeruch beseitigen, indem er die Bäder mit einer Überdachung aus Holzlatten und geteertem Segeltuch versah. Diese Massregel konnte das Übel nur verschlimmern. Durch das Dach wurden gleichzeitig die zahlreichen Kontaktstellen mit abgeschlossen und von der chlor- und wasserdampfhaltigen Atmosphäre innerhalb weniger Tage vollständig verdorben. Das Zink wurde dann sehr bald schwammig und der Betrieb ernstlich gestört, so dass die Einrichtung wieder abzuschaffen war.

Als besseres Gegenmittel dürfte eine höhere Stromdichte zu empfehlen sein, auch muss man es zu verhüten suchen, dass die metallenen Leitungen für das Chlor nach den Chlorkammern allzusehr abgkühlt werden.

Betriebsresultate.

Trotz aller Schwierigkeiten gelang es namentlich in der günstigen Jahreszeit, den regelmässigen Betrieb in Fürfurt mit 30 und mehr Bädern oft viele Monate lang ununterbrochen aufrecht zu erhalten. Bei einer Stromstärke von 900 bis 1000 Ampère pro Bad werden in demselben innerhalb vier bis fünf Wochen 800 bis 1000 kg Zink niedergeschlagen. Die Stromausbeute beträgt 95 Prozent der theoretischen, mitunter mehr. Das Zink sitzt in dicker Schicht auf den Kathoden, und die ganze Garnitur ist so schwer geworden, dass sie ausgehoben und durch eine neue ersetzt werden muss.

Während dieses Vorganges muss das betreffende Bad natürlich aus dem elektrischen Stromkreise ausgeschaltet werden. Es geschieht dies einfach, indem man die beiden benachbarten Bäder durch ein Kabel kurz schliesst. Der Elektrolyt und die Anodenzellen werden bei Ausschaltung eines Bades für gewöhnlich in dem Bäderkasten belassen. Der Apparat wird sorgfältig nachgesehen, ob die Kontakte gut in Ordnung sind, ob er dicht ist, ob die Membranen unversehrt sind u. s. w. Es wird dann eine neue, bereit gehaltene Kathodengarnitur eingesetzt und das Bad wieder eingeschaltet. Die Betriebsunterbrechung des betreffenden Bades ist also nur von geringer Dauer.

Einer Einrichtung möge hier gedacht werden, die sich recht gut bewährte. Es kann vorkommen, dass aus irgend einem Grunde, z. B. wegen grösserer Reparaturen an den Maschinen, Haupttransmissionen u. s. w., der elektrische Strom auf mehrere Stunden ganz abgestellt werden muss. Die Kathoden längere Zeit stromlos in den schwach sauren Laugen zu belassen, ist nicht angängig, weil sie schon nach ungefähr einer Stunde schwarz werden. Sie müssen deshalb alle ausgefahren werden. Um dies schnell und ohne

Schwierigkeit auszuführen, wird in den beiden oberen Verankerungsbalken je ein kräftiger Eisenstab, mit einer Gabel am oberen und einer Spitze am unteren Ende, in einer dafür vorgesehenen Bohrung befestigt. Die Kathodengarnitur wird jetzt durch den Kran ausgehoben und mittels der Rotationswelle in den Gabeln gelagert. Die Garnitur steht so direkt über dem Bade, etwa noch anhaftende Lauge kann in die offenen Kathodenzellen zurückträufeln, ein weiter Transport ist vermieden, damit auch eine Beschädigung des Apparates, ein besonderer Platz für die ausgehobenen Garnituren braucht nicht vorgesehen zu werden, der ganze Vorgang beansprucht pro Bad noch nicht zwei Minuten Zeit.

Die aus dem Bad entfernte Kathodengarnitur wird auseinander genommen. Falls eiserne Kathoden verwendet wurden, wird das Zink von demselben gewaltsam abgeschlagen, hat man Kathoden aus Zink benutzt, so werden die Scheiben mittels einer Schere in mehrere handliche Stücke zerlegt. Selbst wenn der Zinkniederschlag von schönster, dichter Struktur ist, so ist das Metall für eine direkte mechanische Bearbeitung natürlich doch nicht geeignet, sondern es muss umgeschmolzen werden.

Das Umschmelzen des Elektrolytzinks erfolgt in Flammöfen derselben Konstruktion, wie sie auch zum Umschmelzen, resp. Raffinieren des durch Destillation gewonnenen Rohzinks dienen. Der Schmelzverlust beträgt 1,5 bis 2 Prozent, vorausgesetzt, dass man es mit dichtem Zink zu tun hat, schwammiges Zink lässt sich überhaupt nicht umschmelzen. Der Verlust entsteht zum Teil durch eine geringe Oxydation des Zinks, zum Teil durch eine Ausscheidung der im Elektrolytzink enthaltenen Unreinigkeiten, wie eingeschlossenes Chlorzink u. s. w. Der Kohlenverbrauch beträgt 8 bis 9 Prozent vom Gewicht des eingesetzten Zinks. Nach dem Einschmelzen wird das Zink durch eiserne Löffel ausgehoben und in vorgewärmte gusseiserne Formen gegossen. Die Zinkbarren sind Verkaufsprodukt, das Metall hat eine Reinheit von 99,97 bis 99,98 Prozent Zink, daneben enthält es 0,01 bis 0,02 Prozent Blei, Spuren von Eisen und Thallium. Andere Metalle sind selbst bei Einwagen von 100 g analytisch nicht nachzuweisen. Infolge seiner grossen Reinheit ist es für manche Zwecke besonders gut geeignet und erzielt einen etwas höheren Verkaufspreis wie gewöhnliches Handzink.

Die Fabrikation des Chlorkalks.

Als Nebenprodukt fällt bei der Chlorzinkelektrolyse gasförmiges Chlor. Wenn nun auch die Weiterverarbeitung des Chlors mit der

Elektrolyse wenig mehr zu tun hat, so möchte ich doch kurz auf dieselbe eingehen, da die Verwertung des Chlors von wesentlich wirtschaftlicher Bedeutung für den ganzen elektrolytischen Prozess ist.

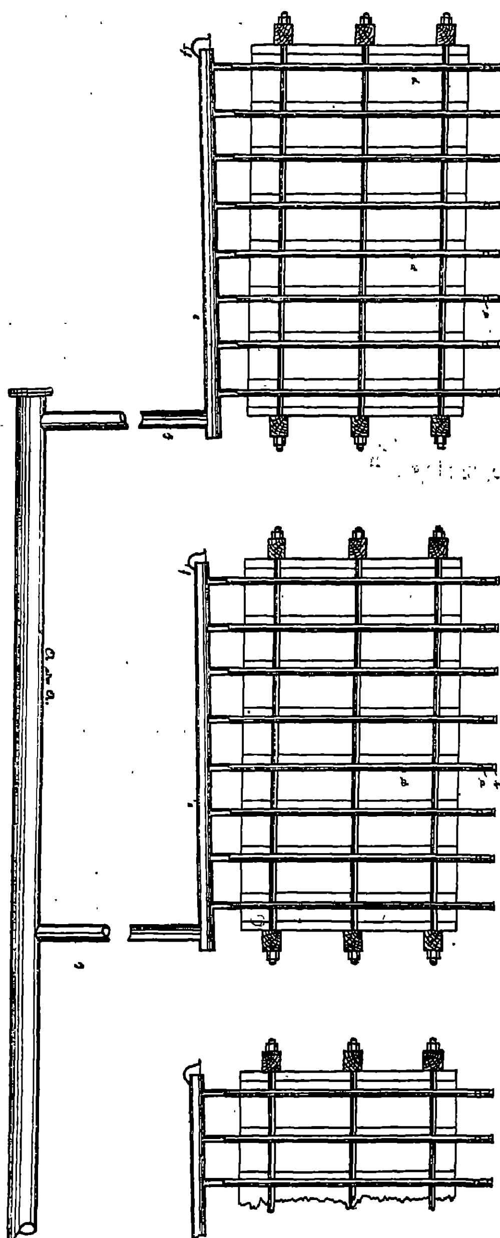


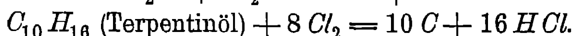
Fig. 42.

Betrachtete man bei den allerersten Versuchen zur technischen Elektrolyse das Chlor nicht nur als wertlosen, sondern auch als hinderlichen Ballast, so erkannte man später bald, dass in ihm ein wertvolles Nebenprodukt erhalten werde, welches einen grossen Teil der Gewinnungskosten des Zinks zu parallelisieren vermag.

Chlor ist in völlig trocknem Zustande ein wenig reaktionsfähiger Körper und verhält sich gegen metallisches Eisen, Kupfer und andere Metalle wie gegen organische Substanzen u. s. w. ganz indifferent, dagegen hat es eine grosse Verwandtschaft zu Wasserstoff. Aus dem grossen Vereinigungsbestreben zwischen Chlor und Wasserstoff erklären sich die Wirkungen, welche das Chlor auf wasserstoffhaltige Körper und auf wasserstofffreie in feuchtem Zustande ausübt. Er zersetzt unter Mitwirkung des Lichts Wasser, Ammoniak und fast alle organischen Verbindungen.

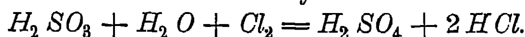


$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$



$$C_{10}H_{16} \text{ (Terpentinöl)} + 8Cl_2 = 10C + 16HCl.$$

Trifft Chlor bei Gegenwart von Wasser mit oxydierbaren Körpern zusammen, so wirkt es auf diese oxydierend:



$$H_2SO_3 + H_2O + Cl_2 = H_2SO_4 + 2HCl.$$

Die zerstörende Wirkung, welche das Chlor auf die meisten organischen Körper ausübt, wird am deutlichsten an seiner Einwirkung auf Farbstoffe erkannt, weil sie hier direkt in die Augen fällt. Der Farbstoff wird entfärbt oder gebleicht. Ebenso anschaulich ist seine Einwirkung auf Riechstoffe.

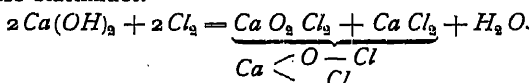
Auf dieser Eigenschaft des Chlors beruht seine technische Verwendung. Es bietet sich in ihm ein wichtiges Bleich-, Oxydations- und Desinfektionsmittel. Ausserdem findet es noch Verwendung in der Metallurgie des Goldes, zur Herstellung von Salzen u. s. w.

Chlor lässt sich verhältnismässig leicht verflüssigen und kann dann in eisernen Bomben versandt und fern von seinem Entstehungsorte in Gebrauch genommen werden. Eine andere, seit langem bekannte Methode, das Chlor gewissermassen zu konzentrieren und transportfähig zu machen, beruht in seiner Verarbeitung zu Chlorkalk. Gasförmiges Chlor hat die Fähigkeit, bei niederer Temperatur Kalkhydrat zu zersetzen unter Bildung eines Gemisches von unterchlorigsaurem Calcium und Chlorcalcium. Ein gewisser Prozentsatz des Calciumhydrooxydes bleibt dabei stets unzersetzt. Ueber die bei der Bildung des Chlorkalks stattfindenden chemischen Reaktionen sowie über die genaue Konstitution der Verbindung ist man trotz vielfacher Untersuchungen noch heute nicht ganz klar[1]).

Versetzt man eine Chlorkalklösung oder festen Chlorkalk mit einem Ueberschuss einer starken Säure, so wird nur freies Chlor entwickelt, setzt man weniger Säure (jedoch nicht Salzsäure) hinzu, so entsteht bei Anwendung von konzentrierten Chlorkalklösungen freies Chlor und unterchlorige Säure, bei verdünnten Lösungen

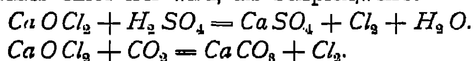
---

1) In neuerer Zeit nimmt man an, dass die Bildung des Chlorkalks in folgender Weise stattfindet:



$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = \underbrace{CaO_2Cl_2 + CaCl_2}_{Ca \lt^{O-Cl}_{Cl}} + H_2O.$$

$CaOCl_2$ ist dabei nicht als eine Mischung von $CaO_2Cl_2 + CaCl_2$ zu betrachten, sondern als chemische Verbindung, was daraus hervorgeht, dass beim Behandeln mit Säure sämtliches Chlor frei wird, als beispielsweise:



$$CaOCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + Cl_2 + H_2O.$$
$$CaOCl_2 + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2.$$

nur unterchlorige Säure. Von Kohlensäure wird feuchter Chlorkalk vollständig zersetzt, und zwar so, dass sämtliches Chlor in freiem Zustande entweicht[1]). Es kann also der Chlorkalk als Bleich- und Desinfektionsmittel genau dieselben Dienste verrichten wie Chlor selbst. Chlorkalk ist ein grobes, weissgraues Pulver von stechendem Geruch, welches grosse Neigung hat, Feuchtigkeit anzuziehen. Man bezahlt in dem Material den Gehalt an wirksamem oder bleichendem Chlor, welcher entweder in Graden Gay-

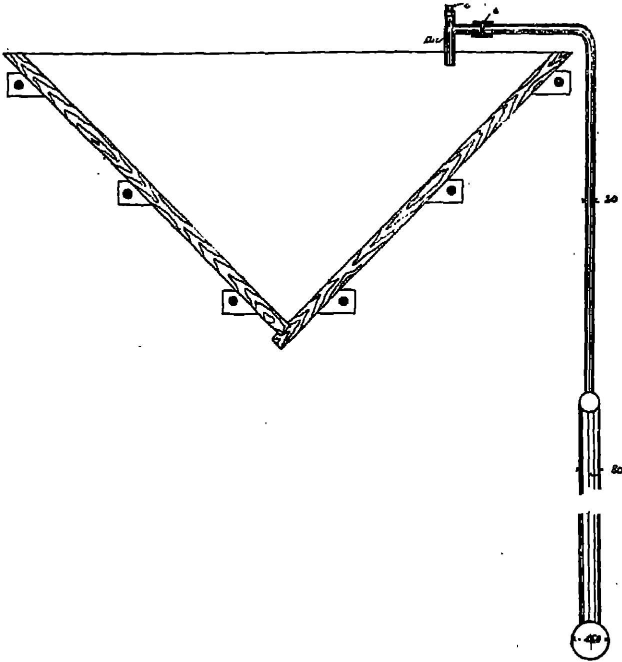


Fig. 43.

Lussac oder zweckmässiger in Prozenten angegeben wird. Dieser Gehalt variiert in weiten Grenzen. Nach Lunge[2]) lässt sich ein Chlorkalk mit 44 Prozent bleichendem Chlor bequem herstellen, während die gewöhnliche Handelsware nur 33 bis 34 Prozent, bester Chlorkalk 35 bis 37 Prozent, und geringwertigeres Material 31 bis 32 Prozent enthält.

Bevor wir uns zur Fabrikation des Chlorkalks selbst wenden, wollen wir uns etwas mit der dazu nötigen Apparatur beschäftigen.

---

1) Vergl. „Dingl. polyt. Journal" 237, S. 63.

2) Vergl. Graham-Otto, 1884, 2. Bd., 3. Abteilung, S. 545.

In Fig. 26 auf Seite 123 haben wir gezeigt, wie das Chlor aus der Anodenzelle durch das T-Stück *a* bei *B* austritt und in das durch einen Gummischlauch mit *a* verbundene Bleirohr *d* übergeht. Die weitere Anordnung geht aus den Fig. 42 bis 44 hervor. Die acht Rohre *d* eines Bades münden in ein gemeinsames Querrohr *e* von 80 mm lichtem Durchmesser. Dasselbe liegt etwas geneigt, um die mitgerissenen Wasserdämpfe nach dem Kondensieren durch das gebogene Röhrchen *f* bequem zum Abfluss bringen zu können. Das Chlor steht dabei stets unter Wasserverschluss. An das horizontale Rohr *e* schliesst sich ein vertikales Rohr *g* von gleichem Durchmesser, welches, den Boden des Elektrolysierraumes durchbrechend, in die Halle für die Chlorkalk-Kammern führt. Die sämtlichen Rohre *g* von zwei Bäderreihen, also von 30 Bädern, münden in je ein langes, horizontales Rohr *A*, bezw. A_1 von 150 mm lichtem Durchmesser. Die weitere Anordnung ist aus der schematischen Abbildung Fig. 44 ersichtlich. An ihren beiden Enden sind die Längsrohre durch die Querrohre B, B_1 von 200 mm lichter Weite verbunden. An das Rohr *B* kann die weitere

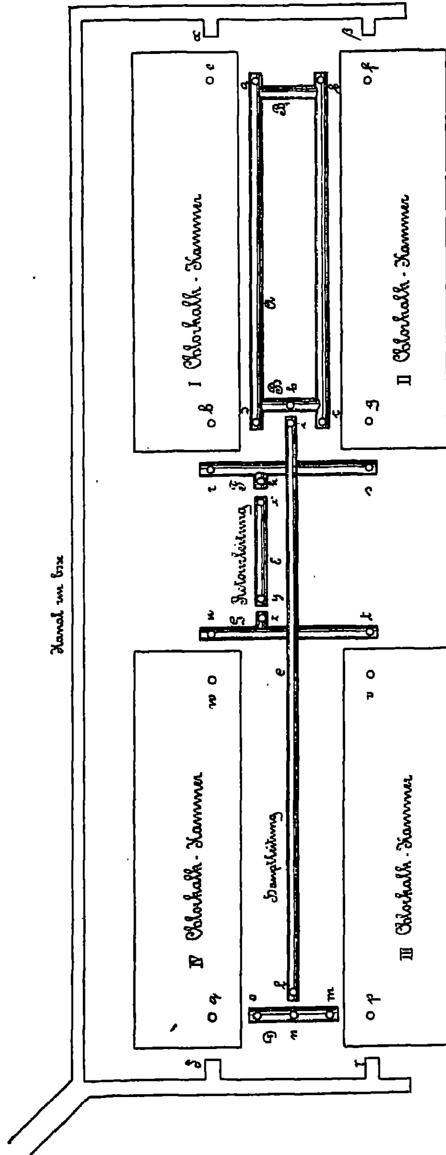


Fig. 44.

Leitung *C* und *D* angeschlossen werden. A, A_1, B, B_1, C und D repräsentieren die sogen. Hauptleitung. Aus der Hauptleitung tritt das Chlor in die Chlorkalk-Kammern. Der Anschluss der einzelnen

Leitungen unter sich, sowie mit den Kammern, erfolgt durch Verbinden der Öffnungen *a*, b, c .... *z* mittels Bleikrümmer. Soll die Verbindung zwischen zwei benachbarten Öffnungen unterbrochen werden, so wird der Krümmer abgehoben und die Öffnung durch einen Deckel abgeschlossen. Auch hier ist überall Wasserverschluss vorgesehen.

Es sind vier Kammern vorhanden, und kann man jede Kammer als erste mit Chlor beschicken und jede beliebige als zweite anschliessen. Soll z. B. Kammer *I* als erste und Kammer *IV* als zweite arbeiten, so verbindet man *a* und *e*, *h* und *r*, *k* und *x*, *y* und *z*, *u* und *w*, alle übrigen Öffnungen sind geschlossen. Bei *ϑ* wird die Kammer *IV* an den Essenkanal angeschlossen. In ähnlicher Weise lässt sich die Verbindung von zwei beliebigen anderen Kammern erreichen.

Die in Fürfurt in Betrieb stehenden Kammern waren sogen. Bleikammern nach Art der Schwefelsäurekammern, deren Konstruktion ich als bekannt voraussetze. Ihre wirksame Oberfäche war auf 60 betriebene Bäder berechnet und betrug etwa 600 qm, also pro 100 Ampère Stromstärke 1 qm. Die Kammern sind einem ziemlichen Verschleiss unterworfen.

Als Rohmaterial für die Chlorkalkfabrikation dient bester kohlensaurer Kalk, Kreide, Marmor u. s. w. Der Kalkstein soll frei sein von Kieselsäure und Ton, von Eisen, Mangan und Magnesia. Kieselsäure und Ton verhindern die Erzeugung eines hochprozentigen Produktes; Eisen und Mangan beeinträchtigen seine Farbe und Magnesia macht ihn stark hygroskopisch. Der Kalk wird gebrannt und dann gelöscht. Beide Operationen sind mit einer gewissen Sorgfalt auszuführen. Die meisten Fabriken brennen deshalb ihren Kalk selbst. Zum Zwecke des Löschens wird der Kalk auf undurchlässigem Boden in einem überdeckten Raume in Schichten bis 25 cm Höhe ausgebreites und vorsichtig mit Wasser benetzt. Der Aetzkalk setzt sich dabei in das Hydrat um. Der Prozess vollzieht sich unter heftiger Erwärmung und starker Dampfentwicklung. Der Kalk quillt auf und zerfällt schliesslich ganz. Das resultierende Produkt soll ein trocknes, leicht bewegliches Pulver sein. Ein Gehalt von einigen Prozenten Nässe ist zulässig. In Fürfurt arbeitete man mit 2 bis 3 Prozent Nässe. Unzersetzte grössere Stücke werden ausgehalten und bei Seite geworfen. Ausserdem noch vorhandene sandartige Bestandteile werden von dem Feinen durch Sieben getrennt. Es geschieht dies in einer Siebtrommel, wie sie unter anderem in Mehlmüllereien üblich sind. Nebenstehende Fig. 45 veranschaulicht eine solche Einrichtung. Zum Schutze gegen den beim Sieben entstehenden Staub ist der ganze Apparat mit einem hölzernen Gehäuse umgeben. Der sandartige Abfall wird zur Mörtelbereitung benutzt.

Das gesiebte Kalkhydrat wird in die entleerte und gereinigte Kammer gebracht und in einer Schicht von 12 bis 15 cm Höhe ausgebreitet. Das Gewicht des eingetragenen Kalks wird genau festgestellt. Zur Vergrösserung der Oberfläche werden in den Kalk mittels eines Rechens Rillen oder Rinnen eingefügt. Nach dem Beschicken wird die Kammer dicht verschlossen und als Retourkammer eingeschaltet.

Die Fabrikation des Chlorkalks erfolgt nach dem Gegenstromprinzip. Das aus den Bädern kommende, konzentrierte Gasgemisch mit 40 bis 50 Prozent Chlor tritt in die erste Kammer ein, welche vordem schon als zweite oder Retourkammer in Betrieb war. Der

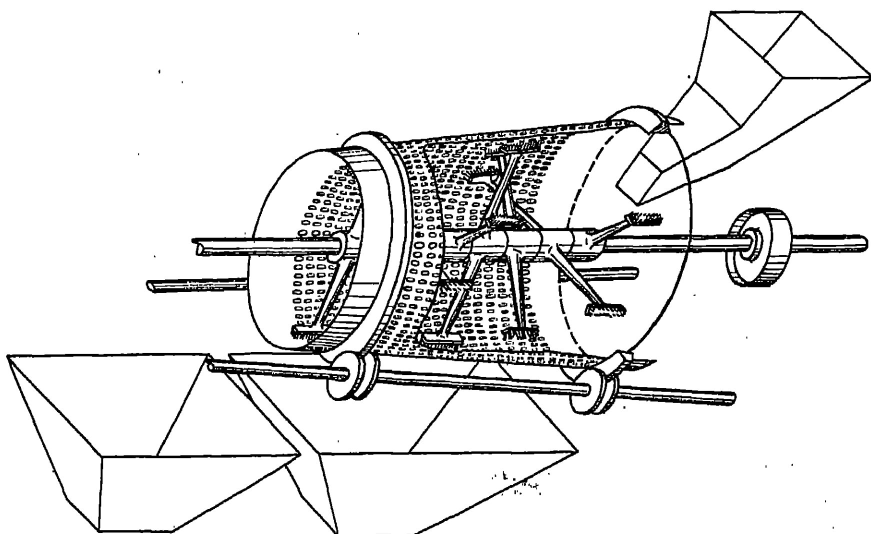


Fig. 45.

in ihr befindliche Kalk ist also teilweise schon chlorhaltig. Im Anfang erfolgt trotzdem die Absorption des konzentrierten Gases schnell an der Eintrittsstelle, und erst nachdem die vorderen Partieen ziemlich gesättigt sind, wandert das Chlor nach den hinteren Teilen der Kammer. Die durch das nachfliessende Chlor verdrängte Luft hat Gelegenheit, in die nächste Kammer überzutreten, etwaige mechanisch mitgeführte Chlorteilchen werden in derselben von dem frischen Kalkhydrat begierig aufgenommen und die chlorfreie Luft kann am andern Ende der Retourkammer durch einen der Anschlüsse α, $\beta \ldots \delta$ in den Essenkanal abgeführt werden. Aus den Ampèrezahlen kennt man die Menge des stündlich erzeugten Chlors, das Gewicht der Kalkbeschickung ist ebenfalls bekannt, es macht also wenig Schwierig-

keiten, die Zeit fast bis auf die Stunde zu berechnen, während welcher eine Kammer als erste zu gehen hat, um einen Chlorkalk gewünschter Qualität herzustellen. Nachdem die Kammer das erforderliche Quantum Chlor erhalten hat, wird sie abgestellt und gegen 24 Stunden sich selbst überlassen. Innerhalb dieser Zeit wird die noch in der Kammer befindliche Chlormenge vollends absorbiert und die Kammer erscheint beim Durchsehen farblos. Die Analyse einer sorgfältig genommenen Probe gibt Aufschluss über die Qualität des Kalkes. In 80 von 100 Fällen wird derselbe auf den gewünschten Chlorgehalt getrieben sein. Ist dies nicht der Fall, so muss eben noch eine bestimmte Menge Chlor zugeführt werden.

Ist der Kalk genügend hoch konzentriert, so wird die Kammer auf einige Stunden direkt an den Schornstein angeschlossen, dann für eben so lange zum weiteren Lüften geöffnet und schliesslich der Kalk gepackt. Das Verpacken erfolgt in der Kammer selbst. Der Kalk kommt in grossen hölzernen Fässern mit etwa 250 kg Fassungsraum zum Versand.

Einige weitere Patente.

Wir haben in vorstehendem gesehen, dass die Chlorzinkelektrolyse nach Hoepfner in Beziehung auf ihre technische Durchführung noch keineswegs die Bezeichnung eines in allen Punkten vollkommenen Verfahrens beanspruchen kann. Es haften dazu dem Prozess noch zu viele Mängel an. Anderseits haben wir aber auch gezeigt, dass nach diesem Verfahren tatsächlich elektrolytisches Zink in fabrikmässiger Weise erzeugt wurde. Wahrscheinlich ist es sogar zur Zeit das einzige Verfahren, mittels dessen Zink aus seiner wässerigen Lösung elektrolytisch in grossem Massstabe dargestellt werden kann. Verschiedentliche Übelstände konnten bereits beseitigt werden, und von den noch bestehenden ist mit grosser Wahrscheinlichkeit zu hoffen, dass sie der wachsenden Betriebserfahrung allmählich weichen werden. Ich möchte deshalb nicht anstehen, das Verfahren in Bezug auf seine technische Durchführbarkeit als ein lebensfähiges und lebenskräftiges zu bezeichnen und ihm den Vorrang vor den meisten anderen Verfahren zuzusprechen. Neben der Möglichkeit der technischen Verwirklichung ist naturgemäss hier wie auch in anderen Fällen die Frage der Rentabilität von einschneidender Bedeutung. Die Erörterung dieser Frage soll das Thema eines besonderen Abschnittes bilden.

Nach der eingehenden Besprechung des Hoepfner-Verfahrens möchte ich noch einige Patente anführen, die ausserhalb der getroffenen Disposition stehen.

L. Mond in London[1]) bringt ein Verfahren in Vorschlag, bei welchem die Amalgame der Alkalimetalle zur Abscheidung von Metall, insbesondere Zink aus seinen Lösungen zur Verwendung kommen.

Die Ausführung geschieht in folgender Weise: Man bringt das Amalgam in ein Gefäss, welches eine alkalische Metall-Lösung, z. B. Zinkoxyd in Natronlauge enthält, und in welchem sich gleichzeitig ein Stück Metall, z. B. Eisen oder Zink befindet, welches gegen das Amalgam elektronegativ ist. Das Metall taucht etweder teilweise in das Amalgam ein oder wird durch einen Leiter erster Klasse mit dem Amalgam in Verbindung gesetzt. Das Alkalimetall (Natrium) des Amalgams wird oxydiert und Zinkoxyd dabei zu metallischem Zink reduziert, welches sich jetzt auf dem Metallstück niederschlägt. Es findet dabei keine Wasserstoffentwicklung statt, mithin sind auch keine Verluste an Quecksilber zu befürchten, was als grosser Vorzug zu betrachten ist. Um einen dichten und festen Zinkniederschlag zu erzielen, lässt man das Metallstück, auf welchem sich das Zink abscheiden soll, zweckmässig rotieren.

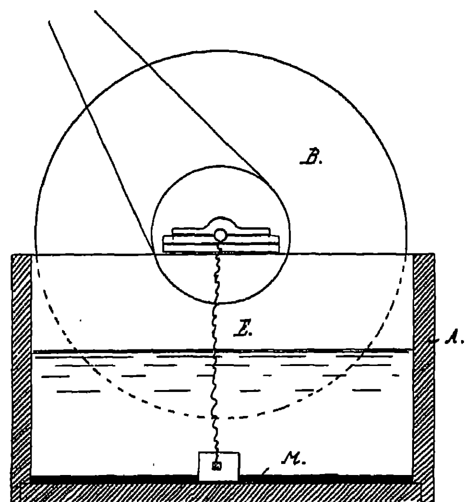


Fig. 46.

Neben- und umstehende schematische Abbildungen (Fig. 46 u. 47) mögen zur weiteren Erläuterung des Prozesses dienen.

A ist ein Behälter aus isolierendem Material, in welchem, auf den schmalen Seiten gelagert, ein Metallcylinder *B* rotiert, dessen Metall gegen das Amalgam elektronegativ ist. *M* ist eine am Boden des Gefässes befindliche Amalgamschicht, oberhalb welcher die alkalische Zinklösung steht.

Diese Lösung umspült den rotierenden Cylinder zum Teil. An Stelle des der Flüssigkeit entnommenen Zinks tritt Natrium aus dem Amalgam in dieselben ein, so dass diese nach gänzlichen oder fast

1) D. R.-P. Nr. 88443 vom 28. Juni 1895.

gänzlichen Abscheidung des Zinks zur Auflösung neuen Zinkoxyds dienen kann.

Das für die Reduktion des Zinks notwendige Amalgam wird in besonderen Zellen durch Zersetzung von Alkalichlorid gebildet.

Ich war zunächst im Zweifel, ob ich das vorstehende Verfahren als ein elektrolytisches ansprechen dürfte und in den Rahmen dieser Monographie aufzunehmen hätte oder nicht. Die drei für einen elektrolytischen Betrieb charakteristischen Einrichtungen sind vorhanden, indem man die Amalgamschicht als Anode, den Metallcylinder *B* als Kathode und die alkalische Zinkflüssigkeit als Elektrolyt auffassen kann, aber die beiden Elektroden sind im vorliegenden

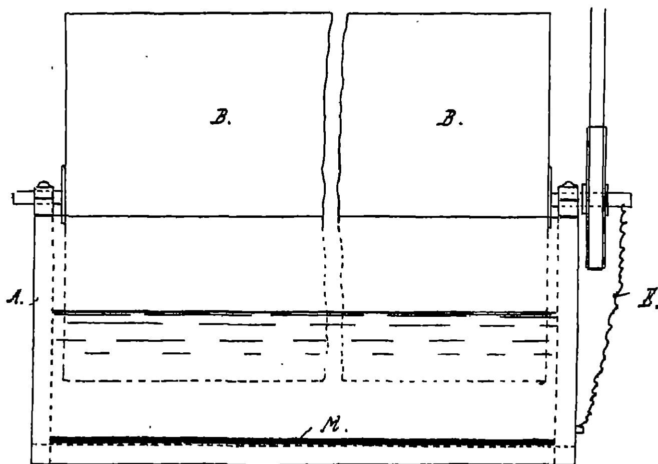


Fig. 47.

Falle durch einen Leiter erster Klasse kurz geschlossen. Der Strom wird sich also vorzugsweise dieses Metallleiters als Weg bedienen und nicht der alkalischen Zinklösung, welche seinem Durchwandern einen unverhältnismässig höheren Widerstand entgegensetzt. Damit ist aber auch eigentlich eine elektrolytische Zersetzung des Natriumzinkates ausgeschlossen.

Der Erfinder bringt in der Patentschrift sein Verfahren mit dem elektrolytischen des D. R.-P. Nr. 80300 in Beziehung, welches übrigens mit Zinkgewinnung nichts zu tun hat. Aus diesem Grunde glaubte ich schliessen zu dürfen, dass er sein Verfahren als ein elektrolytisches aufgefasst wissen will, und habe es an dieser Stelle mit angeführt.

Über die Arbeitsweise des Verfahrens vermag ich nichts zu berichten. Ich hatte weder Gelegenheit, es in Betrieb zu sehen, noch habe ich in der Literatur diesbezügliche Angaben finden, resp. selbst Versuche damit anstellen können.

Nach den Ausführungen des Patentinhabers soll sich an dem rotierenden Cylinder metallisches Zink niederschlagen. Ich möchte der Ansicht zuneigen, dass, wo überall man in Wasser gelöstes Zinksalz und Natriumamalgam zusammenbringt, zunächst an den Berührungsstellen beider Substanzen Zink ausgefällt wird. Ob dabei das Zink in metallischer Form oder in Gestalt des Hydroxydes u. s. w. zur Ausfällung kommt, wird von den weiteren Verhältnissen abhängig sein.

In einem späteren Verfahren[1]) hat Mond eine Vorrichtung getroffen, welche es ermöglicht, den elektrolytischen Zinkniederschlag gleichzeitig zu verdichten. Zu diesem Zwecke sind die Kathoden als Walzen geformt, welche sich gegeneinander bewegen. Erteilt man dabei einer der Walzen oder auch mehreren noch ausserdem eine Bewegung in der Richtung der Längsachse, so wird hierdurch andauernd eine schleifende Wirkung auf den Niederschlag ausgeübt neben der durch die Rotation erzielten Druckwirkung.

Man sieht aus diesen Erläuterungen, dass man es hier mit dem altbekannten Elmoreschen Prinzip zu tun hat, wie es in der Kupferelektrolyse Verwendung findet. Dass sich nach diesem Verfahren ein guter und fester Zinkniederschlag herstellen lässt, soll nicht bezweifelt werden, anderseits ist aber als sicher anzunehmen, dass der Selbstkostenpreis eines solchen Elektrolytzinks sich unverhältnismässig hoch stellen wird.

In seiner Anwendung auf die Herstellung eines dichten Kupferniederschlages mag man dem Prinzip sympathisch gegenüberstehen, da sich nach ihm tatsächlich Gebrauchsgegenstände, Apparate wie Röhren, Cylinder u. s. w. ohne Naht fabrizieren lassen, welche gegenüber den mit Naht versehenen, geschweissten, gelöteten oder genieteten den Vorzug grösserer Festigkeit und Haltbarkeit aufweisen. Für Zwecke, wo eine erhöhte Festigkeit und Haltbarkeit gewünscht wird oder erforderlich ist, ist also die Verwendung solcher nahtloser Apparate geradezu angezeigt, aus welchem Grunde natürlich auch auf einen höheren Verkaufspreis gerechnet werden kann. Bei Zink liegen meines Erachtens die Verhältnisse ganz anders, und sind Voraussetzungen, wie sie für Kupfer zutreffend sind, hier nicht am Platze.

---

1) D. R.-P. Nr. 134862 vom 9. August 1901.

Zum Schlusse der Betrachtungen über die Elektrolyse aus wässeriger Lösung sei noch eines Verfahrens Erwähnung getan, welches sich von allen besprochenen dadurch unterscheidet, dass es gewissermassen die kathodische Arbeit nutzbar machen will. Es handelt sich um das Verfahren von Strzoda[1]) und Nothmann[2]). Das Verfahren ist fraglos von grossem theoretischem Interesse, und sei daher in folgendem die deutsche Patenschrift teils wörtlich, teils auszugsweise wiedergegeben:

In dem D. R.-P. Nr. 49682 wird Erzpulver (als Oxyd) in Asbestsäcken um die Anoden eingetragen, um die Zusammensetzung des Bades konstant zu erhalten.

Eine begünstigende Einwirkung des elektrischen Stromes beim Lösen des Zinks aus den Erzen, durch Anordnung des letzteren um die Anode herum, findet nicht statt, im Gegenteil, es wird durch das um die Anode im Diaphragma festliegende Erz ein grosser Widerstand für den Durchgang des Stromes eingeschaltet und gleichzeitig die Lösung erschwert.

Das Zink wird also in allen Fällen hierbei erst in Lösung übergeführt und erst aus dieser durch den elektrischen Strom an der Kathode abgeschieden.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet nun ein Verfahren, welches es ermöglicht, das Zink und seine Begleiter, wie Blei, Cadmium, Siber, Gold u. s. w. aus seinen Erzen oder zinkhaltigen Produkten, gleichbleibend, ob dieselben als Oxyd oder als kohlensaure Verbindung vorliegen, ohne weitere Vorbereitung, also ohne vorheriges Scheiden des Zinks von der Gangart durch Auflösen, auf elektrolytischem Wege zu gewinnen. Eine Ausnahme bildet ungeröstete Blende, welche, nach vorliegendem Verfahren verarbeitet, ungünstige Resultate ergab.

Im wesentlichen besteht die Erfindung darin, dass oben angeführte Produkte gemahlen und in einen Elektrolysierbottich direkt eingetragen werden, wobei als Elektrolyt alkalische Laugen oder neutrale Salze, wie Ammoniumsulfat, Chlorammonium, Natriumsulfat u. s. w. allein oder auch zusammen mit anderen Salzen verwendet werden. Die Natur des Elektrolyten richtet sich nach der Zusammensetzung des Erzes und danach, ob die Ausscheidung dieses oder jenes Begleiters des Zinks an der Kathode begünstigt oder erschwert werden soll. Als Hauptbedingung für rasche Abscheidung

---

1) Engl. Patent Nr. 24307 vom 17. November 1898.

2) D. R.-P. Nr. 118291 vom 19. Oktober 1898.

des Zinks ist einzuhalten, dass das Erz in direkte Berührung mit der Kathode kommt.

Beistehende Abbildung (Fig. 48) zeigt den elektrolytischen Apparat im Längsschnitt. *m* ist der Elektrolysierbottich, in welchen die Anoden *a* und die Kathoden *k* eintauchen. Dieselben sind in einem beweglichen Gerüst so angeordnet, dass sie leicht aus der Flüssigkeit herausgehoben werden können. Der Strom kommt von *b*, fliesst durch den Umschalter *c* nach *d*, von hier in die Anoden *a*, hierauf durch den Elektrolyten in die Kathoden *k* und von hier aus durch *h* nach der Maschine zurück. Der Bottich ist zweckmässig inwendig mit Eisen- oder Zinkblech k_1 ausgeschlagen, welches ebenfalls als Kathode dient und mit den Kathoden *k* leitend verbunden ist.

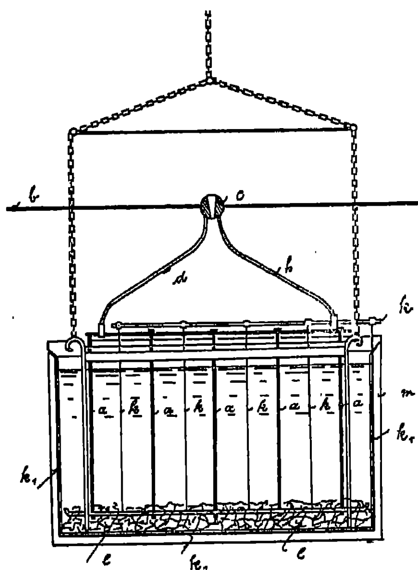


Fig. 48.

Das zerkleinerte Erz wird in diesem Bottich 0,1 bis 0,2 m hoch aufgeschichtet, hierauf lässt man den Elektrolyten einfliessen und senkt die Elektroden in das Bad. Nach Schluss des Stromes findet an den Kathoden sofort eine Abscheidung des Zinks aus dem Erz statt. In einigen Stunden ist das Zink bis auf 1 Prozent, welches in dem Erz verbleibt, an den Kathoden niedergeschlagen. Bei dem Vorgang erwärmt sich die Lösung. Die rasche Abscheidung wird dadurch befördert, dass die Flüssigkeit durch die Gasausscheidung an der Wandkathode, bezw. Bodenkathode k_1 in beständiger Wallung gehalten wird und hierbei ein Durchrühren stattfindet. Ein stärkeres Durchrühren kann man auch durch Einblasen von gepresster Luft bewirken.

Ist der Prozess beendet, so werden die Elektroden aus der Lösung herausgehoben und der breiartige Schlamm durch eine Filterpresse von der Lauge befreit.

„Die chemischen Vorgänge bei der elektrolytischen Ausscheidung des Zinks sind noch nicht ganz klargestellt. Tatsache ist aber, dass durch die vorliegende Anordnung eine rasche und intensive Ausscheidung des Zinks erfolgt. Die rasche

Ausscheidung bleibt dieselbe auch bei Anwendung eines Diaphragmas, doch ist letzteres nicht nötig.

Nach vorliegender Erfindung können ganz arme Zinkerze noch gewinnbringend ausgebeutet werden, dieselbe bedeutet also einen wesentlichen technischen Fortschritt."

Nothmann gibt selbst zu, dass er über die chemischen Vorgänge des Lösungs- und Abscheidungsprozesses im Unklaren ist. Das englische Patent versucht eine Aufklärung über diese Vorgänge zu geben. Nach seinen Ausführungen sind die Reaktionen folgende:

1) $Zn\,CO_3 + 2\,Na\,OH = Zn(OH)_2 + Na_2\,CO_3$.

2) $Zn(OH)_2 + 2\,Na\,OH = Zn(O\,Na)_2 + 2\,H_2\,O$.

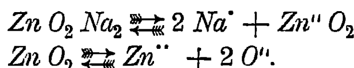
3) $2\,Zn(O\,Na)_2 = Zn + Na_2\,O + O$.

4) $Na_2\,O + H_2\,O = 2\,Na\,OH$.

oder 5) $Zn\,S + 2\,Na\,OH = Zn(OH)_2 + Na_2\,S$.

u. s. w.

Die Gleichung 3 dürfte bei den Fachgenossen wenig Entgegenkommen finden. Im Falle einer Dissociation der Verbindung $Zn(ONa)_2$ wird das Zinkatom sicherlich zunächst dem Anion zugehörig bleiben, und erst nach einer weiteren Zersetzung dieses Anions kann das Zinkion frei werden und als Kation auftreten, wie in den folgenden Gleichungen angedeutet ist:



$$Zn\,O_2\,Na_2 \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + Zn''\,O_2$$
$$Zn\,O_2 \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2\,O''.$$

Peters[1]) bemerkt zu dem Verfahren etwa folgendes:

„Das Verfahren von Strzoda unterscheidet sich von allen anderen Prozessen dadurch, dass das Zink nicht durch die anodische, sondern durch die kathodische Wirkung des Stromes in Lösung gebracht wird und aus dieser dann wie immer kathodisch gefällt wird. Das Verfahren kann auf sulfidische Erze nicht angewendet werden, ist aber gut für kohlensaure Verbindungen und besonders für Oxyde. An und für sich sind letztere in Alkalilauge nur sehr wenig löslich, lässt man aber durch die Alkalilauge, in der das Erz suspendiert ist, den Strom gehen, so wirkt der sekundär an der Kathode entwickelte Wasserstoff auf das Oxyd reduzierend. Das Metall wird im Entstehungszustande von der Alkalilauge sofort gelöst und aus dieser Lösung dann der Strom abgeschieden."

Ich weiss nicht, ob man dieser Erklärung über den chemischen Vorgang so ganz widerspruchslos beipflichten darf. Es ist mir wenigstens nicht bekannt, dass Zinkoxyd durch Wasserstoff, zumal

1) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1901, S. 602.

in Gegenwart überschüssiger Feuchtigkeit leicht zu metallischem Zink reduzierbar ist.

Peters hat das Verfahren durch praktische Versuche erprobt und berichtet an derselben Stelle über die Ergebnisse dieser Versuche. Er benutzte als Elektrolyten entweder eine saure Lösung von folgender Zusammensetzung:

Schwefelsaures Ammonium	50 g,
Essigsaures Ammonium	30 „
Essigsäure (90prozentig)	7,5 ccm

(wahrscheinlich in 1000 ccm Wasser),

oder eine alkalische Lösung von Natriumhydroxyd mit 12 Prozent *NaOH*. Bei dem sauren Bad betrug die Spannung 1,6 bis 1,8 Volt, bei dem alkalischen 1,1 bis 1,2 Volt. Beim sauren Bad wurden Stromdichten verwendet von 30 bis 50 Ampère auf den Quadratmeter, beim alkalischen solche von 100 bis 150 Ampère. Zum Lösen und Niederschlagen von 1 kg Zink wurden in der sauren Lösung 4,2 Kilowattstunden (= 5,7 PS.-Stunden à 736 Watt) und in der alkalischen 6,4 Kilowattstunden (= 8,7 PS.-Stunden) verbraucht.

Falls diese Zahlen auf Richtigkeit beruhen und nicht etwa verdruckt sind, so wäre die Stromausbeute eine enorm ungünstige. Bei Verwendung des sauren Bades würde man unter der Annahme einer Spannung von 1,8 Volt nur eine Ausbeute von 35,4 Prozent der theoretischen (1 Ampère-Stunde = 1,21 g *Zn*) und bei Verwendung des alkalischen bei 1,2 Volt gar nur eine solche von 15,5 Prozent der theoretischen haben.

Verfasser dieses hat ebenfalls einige Versuche angestellt, um sich über das Verfahren zu orientieren, muss jedoch gleich im voraus bemerken, dass diese Versuche infolge mangelnder Zeit nur roher Natur und vielleicht auch von zu geringer Dauer waren. Als Erz wurde eine geröstete Blende mit etwa 45 Prozent *Zn*, als Elektrolyt Chlorammonium verwendet. Die Einrichtung des Bades entsprach den Vorschriften der Erfinder. Beim Einschalten des Stromes machte sich eine reichliche Gasentwicklung bemerkbar, und das Bad erwärmte sich allmählich auf etwa 45 Grad C. Die Spannung am Bad betrug gegen 2 Volt. Beim Herausnehmen der Kathode nach etwa 30 Minuten zeigte es sich, dass sich Zink auf derselben niedergeschlagen hatte, aber es war durchaus schwammig.

Da meine Versuche, wie schon gesagt, keineswegs als massgebend gelten sollen, so können dieselben lediglich bestätigen, dass sich nach dem Verfahren tatsächlich metallisches Zink aus Zinkerzen abscheiden lässt, über die genaueren qualitativen und quantitativen

Verhältnisse der stattfindenden chemischen Vorgänge vermögen sie keinen Aufschluss zu geben.

Auf eine Anfrage bei dem Erfinder, ob das Verfahren bereits in grösserem Massstabe ausgeübt worden sei oder werde, und welches die Betriebsergebnisse seien, erhielt ich den Bescheid, dass Herr Strzoda in Frankfurt a. M. bei der Elektrizitäts-Aktiengesellschaft Lahmeyer & Co. Versuche im grossen ausgeführt hat, die ganz verblüffend günstige Resultate gezeitigt haben. Herr Strzoda soll bei diesen Versuchen ein Zahlenmaterial gewonnen haben, welches beweist, dass sein Verfahren vor den zahlreichen anderen das einzige ist, welches auf Realisierung berechtigten Anspruch hat.

Soviel ich mich erinnere, hat sich Peters weitere Untersuchungen über das Verfahren vorbehalten, und so ist vielleicht zu hoffen, dass wir in nicht zu ferner Zeit neue Veröffentlichungen des geschätzten Autors erwarten dürfen. Ich persönlich habe auf meine Anfragen nähere Angaben über den Prozess nicht erhalten.

Die Elektrolyse der geschmolzenen Zinksalze.

Die ersten Versuche, geschmolzene Metallsalze durch den elektrischen Strom zu zersetzen und das Metall auf diesem Wege aus ihnen herzustellen, verdanken wir dem englischen Forscher Davy[1]). Dieser Gelehrte beschäftigte sich hauptsächlich mit der Zersetzung der Hydroxyde der Alkalimetalle, bezw. Erdalkalimetalle. Es ist ihm wahrscheinlich auch gelungen, geringe Mengen der Alkalimetalle in ziemlicher Reinheit zu erhalten, ob das bei den von ihm elektrolytisch gewonnenen Erdalkalimetallen auch der Fall war, scheint zweifelhaft zu sein[2]). Bunsen[3]) wies zuerst die Möglichkeit einer erfolgreichen elektrolytischen Zersetzung der geschmolzenen Chloride der Erdalkalimetalle nach. Die Versuche zur elektrolytischen Zersetzung von geschmolzenen Zinksalzen sind neueren Datums.

Als Elektrolyt kommt fast ausschliesslich nur Chlorzink in Frage. Falls es nicht direkt als Elektrolyt dient, so bildet es wenigstens das Lösungsmittel für das zu zersetzende Salz. Chlorzink in geschmolzenem Zustande ist ein ungemein empfindlicher Körper, über dessen Eigenschaften wir erst seit neuester Zeit, eben infolge seiner Verwendung als Elektrolyt, genauere Kenntnis besitzen. Das Salz ist ausserordentlich hygroskopisch und zieht mit der grössten Begierde Feuchtigkeit aus der umgebenden Luft an. Es übertrifft

1) „Philosophical Transactions", London 1808 u. 1810.

2) Borchers, „Elektrometallurgie", 2. Aufl., S. 16 u. 73.

3) Liebigs „Ann. der Chemie" 1852, Bd. 82, S. 137 und 1855, Bd. 94, S. 107.

in dieser Beziehung noch das Phosphorsäure-Anhydrid. Besonders bemerkenswert und für die Durchführung der Elektrolyse anfangs sehr erschwerend ist auch der Umstand, dass das hykroskopische Wasser nur sehr schwer wieder zu entfernen ist. Lorenz und Schultze[1]) fanden, dass das Salz selbst bei 500 Grad C., also weit über seinem Schmelzpunkt, noch wasserhaltig war.

Chlorzink schmilzt nach Victor Meyer bei 250 Grad C. und siedet bei 730 Grad. Schultze[2]) fand indessen den Schmelzpunkt des Chlorzinks bei 290 bis 297 Grad. Es ist anzunehmen, dass die letztere Angabe die richtigere ist, da Schultze mit chemisch reinem Salz arbeitete, wie es Victor Meyer wahrscheinlich nicht zur Verfügung stand.

Über die Leitfähigkeit des geschmolzenen Chlorzinks liegen aus früherer Zeit Untersuchungen vor von Braun, Foussereau, Graetz, Poincaré, aus neuerer von Lorenz und Schultze. Die Angaben der älteren Untersuchungen lauten auch hier recht verschieden, was vermutlich ebenfalls auf die grössere oder geringere Reinheit des benutzten Versuchsmaterials zu schieben ist. Nach Lorenz[3]) ist geschmolzenes Chlorzink ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität, wenn es mit Wasser, Ammoniak, organischen Stoffen u. s. w. verunreinigt ist, während es in reinem Zustande oder gemengt mit den Chloriden anderer Schwermetalle, wie Blei, Silber u. s. w., einen vorzüglichen Leiter abgibt. Schultze[4]) hat sich verdienstvollerweise der Aufgabe unterzogen, das Leitvermögen chemisch reinen Chlorzinks bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Die von ihm gewonnenen Resultate sind in der nachstehenden Tabelle festgelegt. *t* bedeutet in dieser Tabelle die Temperatur in Graden C. und *k* die Leitfähigkeit, ausgedrückt in reciproken Ohm pro Centimeter Längenmass und Quadratcentimeter Querschnitt.

t°	*k*	*t*°	*k*	*t*°	*k*	*t*°	*k*	*t*°	*k*
700	0,460	590	0,261	480	0,083	370	0,0128	260	0,00011
690	0,439	580	0,238	470	0,075	360	0,0109	250	0,000026*
680	0,418	570	0,214	460	0,0655	350	0,0088	240	0,000015*
670	0,399	560	0,192	450	0,057	340	0,0070	230	0,000008*
660	0,375	550	0,180	440	0,052	330	0,0050	225	0,000006*
650	0,354	540	0,161	430	0,0445	320	0,0038		
640	0,338	530	0,147	420	0,0365	310	0,0029		
630	0,323	520	0,131	410	0,0306	300	0,00186		
620	0,309	510	0,118	400	0,0260	290	0,00087		
610	0,295	500	0,104	390	0,0221	280	0,00048		
600	0,279	490	0,093	380	0,0144	270	0,00022		

1) „Zeitschr. f. anorg. Chemie" 1899, Bd. 20, S. 323.

2) Ebenda, S. 333 ff.

3) „Zeitschr. f. Elektrochemie" II, S. 318 ff.

4) „Zeitschr. f. anorg. Chemie" 1899, Bd. 20, S. 333 ff.

Die mit einem Sternchen (*) bezeichneten Werte sind ungenau, da der hier zu messende Widerstand bereits über 10000 Ω betrug. Die Tabelle zeigt, dass die Leitfähigkeit ganz ausserordentlich abhängig ist von der Temperatur, wie das von anderen Metallsalzen ja auch bekannt ist.

Die Gründe, die für die Verwendung eines feuerflüssigen Elektrolyten gegenüber der wässerigen Zinksalzlösung sprechen, kann man wohl kurz wie folgt zusammenfassen. Die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Salzes liegt wesentlich niedriger als die der wässerigen Lösung. Bei seinen diesbezüglichen Versuchen fand Lorenz, dass bei 0,3 Volt die Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks noch im vollen Gange war, und dass bei 0,14 Volt noch eine deutliche Zersetzung zu konstatieren war. Borchers[1]) gibt an, dass die Spannung bei 1000 bis 2000 Ampère Stromdichte auf den Quadratmeter Kathodenoberfläche 3 bis 4 Volt noch nicht überschreitet, selbst wenn die Stromdichte an der Anode noch wesentlich höher ist. Beim Arbeiten mit wässerigen Zinksalzlösungen ist die Anwendung derartiger Stromdichten überhaupt ausgeschlossen, aber schon bei Stromdichten von 100 bis 150 Ampère auf den Quadratmeter hat man mit Spannungen von 3,5 Volt und darüber am Bad zu rechnen. Bedingend für die geringere Klemmenspannung ist neben der niedrigeren Zersetzungsspannung die grössere Leitfähigkeit des geschmolzenen Salzes. Die Vorteile, die aus dieser Erscheinung erwachsen, bestehen darin, dass man einmal weit weniger Kraft verbraucht, um ein gewisses Quantum Zink niederzuschlagen, und dann, dass man dieselbe Produktion in weniger oder in kleineren Apparaten erzeugen kann. Wie wir früher gesehen haben, ist es für die Chlorzink-Elektrolyse aus wässeriger Lösung unerlässlich, mit Diaphragma zu arbeiten. Auch diese mindestens lästige Beigabe kann hier in Wegfall kommen, man kann das Chlor gewinnen ohne Benutzung von Membranen. Die bei der wässerigen Elektrolyse in so ungemein störender Weise auftretende Schwammbildung kann leicht vermieden werden, wenn man das abgeschiedene Metall beständig auf einer Temperatur erhält, die oberhalb seines Schmelzpunktes liegt oder mit anderen Worten, die Elektrolyse bei einer Temperatur vornimmt, bei der das ausgebrachte Metall geschmolzen ist.

Diesen gewiss nicht zu verachtenden Vorteilen stehen aber leider auch Nachteile gegenüber, die für die Durchführung der Elektrolyse sehr ins Gewicht fallen.

---

1) Borchers, „Elektrometallurgie", 2. Aufl., S. 206.

Eine wesentliche Rolle dürfte in dieser Hinsicht die Frage der Beschaffung der Apparate spielen. Chlorzink besitzt stark zerstörende Eigenschaften, und darf man aus diesem Grunde auf hohe Kosten für Beschaffung der Apparatur und häufig notwendige Reparaturen gefasst sein. Tatsächlich scheint zur Zeit noch kein Apparat gefunden zu sein, welcher für die Elektrolyse des geschmolzenen reinen Zinkchlorids in jeder Beziehung geeignet wäre.

Zum Eindampfen, Schmelzen und Entwässern des Salzes werden grosse Wärmemengen verbraucht, welche den Vorteil des geringeren Energieverbrauches für die elektrolytische Zersetzung teilweise wieder aufheben.

Die Eigenschaft des geschmolzenen Chlorzinks, aus der Umgebung begierig Wasser aufzusaugen und festzuhalten, erfordert grosse Aufmerksamkeit und Sorgfalt beim Betrieb.

Ihre Anwendung und Betätigung hat die feuerflüssige Zinkelektrolyse fast ausnahmslos nur für die sogen. gemischten Erze oder Materialien gefunden, welche bei der Aufbereitung dieser Erze als für den hüttenmännischen Betrieb nicht verwertbare Zwischenprodukte fallen. Meistenteils wird man darauf vorbereitet sein müssen, dass neben Zink auch reichliche Mengen von Blei, Kupfer u. s. w. in dem zu verarbeitenden Erz anwesend sind.

Die Herstellung des Elektrolyten macht in vorliegendem Falle insofern erheblich weniger Schwierigkeiten wie bei der Elektrolyse der wasserlöslichen Salze, als man hier nicht mit der peinlichen Reinigung des Salzes von fremden Beimengungen zu rechnen hat. Im Gegenteil ziehen es die besten Kenner dieses Gebietes vor, nicht das reine Zinksalz, sondern ein Salzgemisch zu elektrolysieren.

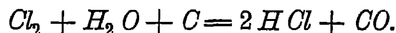
Lorenz, der sich seit dem Jahre 1893 mit der feuerflüssigen Chlorzinkelektrolyse beschäftigte, gibt über die Laugenbereitung nachstehende Vorschriften[1]). Er unterscheidet zwischen Erzen, die neben viel Zink wenig Blei und Silber enthalten, und solchen, welche stark bleiisch und entsprechend weniger zinkisch sind. In ersterem Falle röstet man die Erze in üblicher Weise möglichst zu Oxyd und laugt direkt mit Salzsäure aus. Man verfährt dabei etwa folgendermassen: In einem emaillierten Eisengefäss (Papinischer Topf) mischt man das zerkleinerte und geröstete Zinkerz mit mässig konzentrierter Salzsäure und schüttelt. Es eignen sich für dieses Verfahren alle gerösteten bleiarmen Zinkerze ohne Rücksicht auf ihren Zinkgehalt. Die

1) D. R.-P. Nr. 82125 vom 25. Dezember 1894; „Zeitschr. f. Elektrochemie" II, S. 318.

Reaktion verläuft unter starker Wärme-Entwicklung und ist nach etwa 10 Minuten beendet, das Erz wird dabei bis auf die Gangart gelöst. Die entstandene dickölige Flüssigkeit enthält alles Zink, Blei und Silber in Form der Chloride. Sie wird zu ihrer Trennung von dem ungelösten Rückstand durch einen Spitzbeutel filtriert. Eisen und Tonerde, welche in der Lauge ebenfalls als Chloride anwesend sind, werden durch Zinkoxyd, resp. durch einen Zusatz frischen Röstgutes ausgefällt, bis durch Rhodankalium keine Rotfärbung mehr entsteht. Das erhaltene Produkt ist wasserhell und lässt sich vorzüglich entwässern und elektrolysieren.

Hat man es dagegen mit gemischten Erzen zu tun, die bleireich sind, so wird das Röstgut mit verdünnter Essigsäure ausgelaugt und in die erhaltene essigsaure Lösung nach dem Filtrieren so lange Salzsäuregas hindurchgeleitet oder konzentrierte Salzsäure zugesetzt, bis alles Blei und Silber als Chlorid ausgefällt ist. Die geklärten Laugen werden alsdann abgelassen und zur Ausfällung von Eisen und Tonerde erhitzt. Nach abermaligem Klären werden sie abgezogen und wieder in den Betrieb zurückgeführt. Sie halten noch freie Essigsäure und können so zum Auslaugen neuen Röstgutes Verwendung finden. Dieser Prozess wird so oft wiederholt, bis sämtliche Essigsäure an Zink gebunden ist. Zur Regenerierung der Essigsäure leitet man nunmehr Salzsäuregas in die Lösung und destilliert zur Trockne. Im Destillat erhält man die Essigsäure, welche von neuem benutzt werden kann.

Die für das Verfahren notwendige Salzsäure stellt Lorenz[1]) aus dem bei der nachfolgenden Elektrolyse gewonnenen Chlor her, indem er dasselbe mit Wasserdampf über glühenden Koks leitet. Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:



$$Cl_2 + H_2O + C = 2HCl + CO.$$

Über das Verfahren des Entwässerns und Eindampfens der Chlorzinklauge zur Trockne macht Lorenz keine speziellen Angaben, jedoch geht aus seinem Bericht hervor, dass er eine vollständige Entwässerung des Salzes erst während der Elektrolyse erzielte. Bemerkenswert erscheint noch die Mitteilung, dass ein Gehalt an Salmiak oder organischen Bestandteilen, wie er sich in manchen Sorten von Chlorzink findet, eine Entwässerung beim Schmelzen verhindert und auch bei der Elektrolyse von störendem Einfluss ist. Es entwickelt sich an den Elektroden Wasserstoff, Salzsäuregas,

1) „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 10, S. 74.

Ammoniak verbunden mit lebhaftem Schäumen und schlechter Metallabscheidung. Dieser Übelstand wird behoben durch Zusatz von Bleioxyd, Mennige, Zinkoxyd u. s. w.

Man ersieht, dass es bei der Reinigung des Elektrolyten hauptsächlich auf die Entfernung des Eisens, der Tonerde und der organischen Beimengungen abgesehen ist, Blei, Silber, Kupfer u. s. w. können in dem Elektrolyten verbleiben.

Lyte[1]) gewinnt seinen Elektrolyten in einer etwas anderen Art und Weise. Nach dem Engl. Patent Nr. 15813 vom Jahre 1896 werden die gemahlenen Erze bei niederer Temperatur unter Luftzutritt geröstet, so dass neutrales und basisches Zinksulfat entsteht. Diese Salze werden mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt und aus der so entstandenen Zinksulfatlösung die fremden Beimengungen in der aus der wässerigen Zinkelektrolyse bekannten Weise entfernt, mit Ausnahme des Magnesiumsulfates, welches nicht besonders schädlich ist. Durch Zusatz von Chlorcalcium oder Chlornatrium führt man das Zinksulfat in Zinkchlorid über und scheidet Gips, bezw. Natriumsulfat in üblicher Weise ab. Man kann auch die Chloride vor der Reinigung zusetzen und das gebildete Chlorzink nachträglich von seinen fremden Beimengungen befreien.

Die Chlorzinklauge wird nun eingedampft und die Temperatur dabei so hoch gebracht, bis die letzten Spuren Wasser fortgehen. Bei diesem Prozess findet eine teilweise Zersetzung des Zinkchlorids in Zinkoxychlorid und Salzsäure statt. Zur Entfernung des Oxychlorids wird das Chlorzink abdestilliert, wobei das Oxychlorid neben anderen Verunreinigungen (woher? D. V.) in Rückstand verbleiben. Das Chlorzink geht zur Elektrolyse, das Oxychlorid wird in Schwefelsäure gelöst und in den Betrieb zurückgegeben. Der Rückstand von der Schwefelsäurelaugerei wird auf Blei und Silber verhüttet.

Das Verfahren dieses Patentes erscheint kompliziert und ist jedenfalls kostspielig. Lyte sieht eine peinliche Reinigung des Elektrolyten vor, die, wie wir später sehen werden, ganz unnötig ist. Sogar vor dem hier sicher harmlosen Magnesium vermag er sich eines leisen Misstrauens nicht zu erwehren. Dabei scheint ihm die Entfernung des Wassers auf diesem Wege nicht in der gewünschten Vollkommenheit gelungen zu sein. In späteren Patenten bringt er wenigstens diesbezügliche Verbesserungen in Anregung.

---

1) Engl. Patent 15813 vom Jahre 1896.

2) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung". 1887, S. 143.

Nicht uninteressante Vorschläge zur Herstellung eines brauchbaren Elektrolyten stammen von Swinburne[1]), bezw. von Swinburne und Ashcroft[2]). Das Verfahren besteht bei allen hierher gehörenden Patenten dieser beiden Erfinder darin, dass man geschwefelte Zinkerze, bezw. gemischte Erze mit über 20 Prozent Schwefel bei höherer Temperatur mit Chlor oder mit einem Chlor abgebenden Körper behandelt. Beispielsweise geht man in folgender Weise vor: Die zerkleinerten Erze werden in einen Tiegel eingetragen, auf leichte Rotglut erhitzt und nun unter Luftabschluss von unten Chlor eingeleitet. Um ein Zusammenbacken der Erze zu verhüten, muss fleissig gerührt werden. Hierbei wird Schwefel frei und Chlor tritt an seine Stelle:



$$ZnS + Cl_2 = ZnCl_2 + S.$$

Der Schwefel wird kondensiert, er ist für gewerbliche Zwecke genügend rein und sofort verwertbar.

Anderseits kann man auch das Erz in ein Bad von geschmolzenem Salz wie etwa Chlorzink mit oder ohne Zusatz von Chlornatrium eintragen. Das Salz wird vorerst eingeschmolzen und nun kontinuierlich zerkleinertes Erz zugesetzt. Hierbei wird ebenfalls Chlor von unten durch die Mischung gepresst. Es bilden sich die Chloride der Metalle, während Schwefel übergeht und wie oben gewonnen wird. Nachdem der Vorgang im Konverter begonnen hat, wird die Temperatur in demselben durch die chemische Reaktion aufrecht erhalten. Die entstehenden Chloride werden abgezogen und können elektrolysiert werden. Das dabei entstehende Chlor findet im Betrieb wieder Verwendung oder man verflüssigt es zum Weiterverkauf. Die Chloride des Eisens und Mangans sind vor der Elektrolyse zu entfernen, was durch Zusatz von Zinkoxyd oder durch Einblasen von Luft geschehen kann. Anwesende Edelmetalle (Gold, Silber) und Antimon werden durch metallisches Blei ausgefällt, der Überschuss des letzteren durch metallisches Zink. Das resultierende Chlorzink wird elektrolytisch zersetzt.

Nach einer Modifikation des Verfahrens[3]) kann man die zerkleinerten Erze bei über 600 Grad C. unter Luftabschluss auch mit Chlorschwefel-Verbindungen behandeln. Die Erhitzung geschieht

---

1) D. R.-P. Nr. 116863, vom 18. Juni 1898; D. R.-P. Nr. 126832, vom 10. Dezember 1899; Engl. Patent 10829 vom Jahre 1897; Amerik. Patent 691822.

2) Engl. Patent 14278 vom Jahre 1899; „Chemiker-Zeitung" 1900, Nr. 91.

3) D. R.-P. Nr. 126832 vom Jahre 1899.

zweckmässig in einem Bleibad, die Masse ist während des Prozesses fleissig zu rühren.

Der zur Behandlung der Erze dienende Chlorschwefel wird vorteilhaft durch den Boden des Tiegels derart eingeführt, dass er die Masse, welche auf Rotglut erhitzt ist, vollkommen durchdringt. Das Chlor des Chlorschwefels tritt an das Metall, während der Schwefel des Metalls und des Chlorschwefels frei wird. Durch Kondensieren wird er gewonnen und nutzbar gemacht.

Diese Modifikation bietet nun sicher keine Vorteile vor dem ersten Verfahren des Einblasens von Chlorgas. Sie scheint auch mir deshalb in Vorschlag gebracht worden zu sein, weil man nach dem ersten Verfahren wahrscheinlich zeitweilig an Stelle von Schwefel Chlorschwefel-Verbindungen erhalten hatte, mit denen man nichts anzufangen wusste. Die chemischen und sonstigen Eigenschaften des Chlorschwefels sind nicht so verführerischer Natur, dass man ihn geflissentlich bevorzugen sollte, wenn man andere ebenso wirksame Agentien zur Verfügung hat.

In einem Vortrage vor dem Institute of Mining and Metallurgy am 19. Juni 1901 gibt Ashcroft selbst über das von Swinburne und ihm ausgearbeitete Verfahren Auskunft[1]). Der Vortrag sei in folgendem auszugsweise wiedergegeben.

Die Ausführung des Phönix-Prozesses — wie ihn die Erfinder nennen — zerfällt in vier Arbeiten:

1. Die an Schwefel oder andere Elemente gebundenen Metalle des Erzes werden in Chloride umgesetzt. Dies geschieht in einer Art Konverter, in welchem Chlorzink zum Schmelzen gebracht wird, worauf mit dem Eintragen des Erzes zu beginnen ist. Am Boden des Gefässes tritt gleichzeitig unter Druck Chlorgas ein. Um Bildung von Chlorschwefel zu vermeiden, ist die Temperatur mindestens auf 650 Grad C. zu halten. Nach dem Einleiten des Prozesses genügt dafür meistens die Reaktionswärme. Die Zersetzung geht schnell und vollständig vor sich. Man spart also jedes Brennmaterial. Sollte der abdestillierte Schwefel durch kleine Mengen von Chloriden, wie Chlorzink, Eisenchlorid u. s. w., verunreinigt sein, so wird er durch Waschen davon befreit. Man setzt den Prozess so lange fort, bis das Schmelzgefäss mit geschmolzenem Chlorid und Gangart angefüllt ist, worauf abgestochen wird. Ein Teil des geschmolzenen Chlorzinks bleibt dabei zweckmässig für die nächste Charge im Konverter

---

1) Vergl. „Zeitschr. f. Elektrochemie" 1901, S. 829; „Min. Journ." 1901, S. 831; „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1901, S. 456.

zurück. Auf die Gangart wirkt das Chlor nicht ein. Zusatz eines Flussmittels beim Schmelzen ist nicht notwendig.

In einem Falle wurden 1000 kg gemischten Erzes mit 470 kg Chlor behandelt. Die Zusammensetzung des Erzes war folgende:

Pb = 29 Prozent,
Zn = 26 „
Fe = 5 „
Mn = 2 „
S = 21 „
Gangart = 17 „
Silber = 0,059 „
= 19 Unzen oder etwa 590 g pro Tonne.

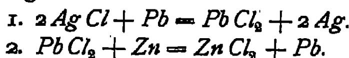
Man erzielte dabei 100 kg Schwefel und 1260 kg gemischter Chloride mit 23 Prozent Blei, 21 Prozent Zink und 13,5 Prozent Gangart. Der Silbergehalt betrug nach dem Chlorieren $15\frac{1}{2}$ Unze pro Tonne.

2. Die zweite Arbeit bezweckt hauptsächlich die Reinigung des bei 1. erhaltenen Produktes. Die Edelmetalle Gold und Silber werden durch einen Zusatz von metallischem Blei ausgefällt, das Bleichlorid durch metallisches Zink[1]). Die geringen Mengen anwesenden Eisenchlorids werden in einem Konverter durch Einblasen von Luft übergeführt, so ausgeschieden und gleichzeitig mit der Gangart entfernt. Zu diesem Zweck lässt man absitzen, um nach einiger Zeit die klare Schmelze von Chlorzink soweit wie möglich abzuziehen.

3. Die dritte Arbeit besteht in der Entfernung der letzten Reste an Chlorzink von der Gangart. Es kann dies geschehen, indem man entweder das Chlorzink abdestilliert oder besser durch Auswaschen mit Wasser von der Gangart trennt. Im letzteren Falle dampft man die Lösung von Chlorzink ein, nachdem sie vorher auf elektrolytischem oder chemischem Wege von fremden Beimengungen befreit wurde, und schickt das reine Zinksalz zur Elektrolyse.

---

1) Es ist nicht einzusehen, aus welchem Grunde die Erfinder erst die Metalle Gold und Silber durch metallisches Blei ausfällen und dann nachträglich das an der Stelle der Edelmetalle in Lösung gegangene Blei wiederum mit metallischem Zink. Der chemische Vorgang gestaltet sich nach ihrem Verfahren etwa wie folgt:



1. $2 AgCl + Pb = PbCl_2 + 2 Ag$.
2. $PbCl_2 + Zn = ZnCl_2 + Pb$.

Denselben Erfolg würden die Erfinder meines Erachtens erzielen, wenn sie lirekt mit Zinkstaub fällten:



$$2 AgCl + Zn = 2 Ag + ZnCl_2.$$

4. Die vierte Arbeit besteht in der elektrolytischen Zersetzung des bei 2. und 4. erzielten, reinen Zinksalzes. Auf diesen Prozess sei später eingegangen.

Die nachstehende Skizze (Fig. 49) deutet in schematischer Weise an, wie Ashcroft seinen Prozess durchgeführt wissen will.

In dieser Figur bedeutet: *A* den Chlorierungskonverter, *B* die Entsilberungsanlage, *C* den Entbleiungsofen, *D* die Anlage zum Absitzen der Gangart, *E* die Apparatur für die Chlorzinkelektrolyse, *F* die Anlage zum Auswaschen des Bodensatzes und zum Eindampfen der erhaltenen Chlorzinklauge, *P* eine Pumpe, *a* das Erz, *b* die gemischten Chloride, *c* silberfreie Chloride, *d* bleifreies Zinkchlorid und Gangart, *e* reines Zinkchlorid und *f* Bodensatz, Gangart und Zinkchlorid.

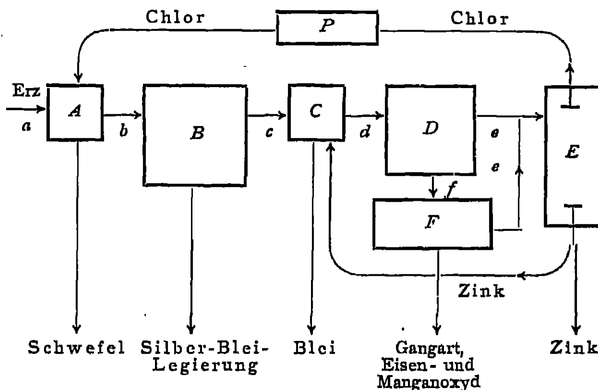


Fig. 49.

Nach Doeltz[1]) hat W. J. Hudde[2]) an der Indiana University über das obige Verfahren verschiedene Laboratoriums-Versuche angestellt.

Hudde leitete zunächst trocknes Chlorgas über staubförmig zerkleinerte Zinkblende in einem Verbrennungsrohr bei Temperaturen von 150 bis 300 Grad C. Bis zu 250 Grad C. entwich Chlorschwefel und nur wenig oder gar kein Schwefel, über 250 Grad nur Schwefel. Indessen war die Einwirkung des Chlorgases auf die Zinkblende eine äusserst schwache, und wurde letztere nur in geringem Masse angegriffen.

Bei einem zweiten Versuche leitete Hudde in einer sorgfältig getrockneten Retorte trocknes Chlorgas durch ein Gemisch von

1) „Berg- und Hüttenmännische Zeitung" 1901, S. 532.

2) „Engineering and Mining Journal" Bd. 70, S. 572; daselbst Bd. 71, S. 556.

Zinklende und geschmolzenem Chlorzink bei Temperaturen, die sich zwischen 250 Grad C. und Rotglut bewegten. Chlorschwefel entstand nicht, sondern es entwich nur Schwefel. Jedoch war die Reaktion auch in diesem Falle schwach. Selbst bei feinster Zerkleinerung des Erzes waren beispielsweise 25 g Chlorgas erforderlich, um beim Einwirken auf 4 g Zinkblende bei mässiger Rotglut nur etwa zwei Drittel dieser Blende umzusetzen. Ausserdem fand Hudde, dass bei 400 Grad C., also unter dem Siedepunkt des Schwefels (450 Grad C.), schon Chlorzink mit überdestillierte. Hudde verspricht sich von dem Verfahren keinen Erfolg.

Nach den Angaben von Hudde erscheint es möglich, dass er bei seinen Versuchen nicht immer die von Swinburne und Ashcroft vorgeschriebene hohe Temperatur von 650 Grad C. eingehalten hat, aber auch dann dürfte man ein derartig ungünstiges Resultat noch nicht erwarten, wenn der Aufschluss des Erzes mit Chlor wirklich in der vom Erfinder angegebenen Weise stattfinden soll. Hudde verbrauchte vom Aufschluss von 4 g Zinkblende 25 g Chlor und hatte 67 Prozent Ausbeute. Der Vorgang soll nach der Gleichung



$$ZnS + Cl_2 = ZnCl_2 + S$$

verlaufen. Angenommen, die Blende sei chemisch rein gewesen, so mussten für 4 g ZnS theoretisch knapp 3 g Chlor oder bei einer Ausbeute von 67 Prozent etwa 2 g Chlor genügen. Hudde verbrauchte also reichlich das Zwölffache der theoretisch erforderlichen Chlormenge.

Es ist nun nicht uninteressant, mit diesen Resultaten von Hudde dasjenige zu vergleichen, welches Ashcroft bei dem auf S. 88 dieses Werkes angezogenen Schmelzversuch erzielte.

Ashcroft hatte in 1000 kg Erz:

290 kg Blei = 335,44 kg Bleisulfid = 45,44 kg Schwefel,
260 „ Zink = 388,9 „ Schwefelzink = 128,9 „ „
19 Unzen Silber.

Er erhielt bei einem Verbrauch von 470 kg Chlor in 1260 kg gemischter Chloride:

289,8 kg Blei = 388,9 kg Chlorblei = rund 99 kg Chlor,
264,6 „ Zink = 552,8 „ Chlorzink = „ 288 „ „
19,53 Unzen Silber 387
100 kg Schwefel.

Er gebraucht also einen Überschuss an Chlor von etwa 22 Prozent und hat eine Ausbeute an Schwefel von rund 57 Prozent, an Blei eine solche von 100 Prozent und an Zink und Silber sogar über 100 Prozent.

Selbst der Unbefangenste wird sich sagen müssen, dass solche Zahlen wenig Vertrauen verdienen.

Auch von anderer Seite wird bestätigt, dass der Swinburne-Ashcroft-Prozess noch keineswegs so ausgebaut ist, als dass er im Grossbetrieb mit Vorteil durchführbar sei.

Wilson Swan[1]) berichtet darüber in einem Vortrag über die „Elektrochemische Industrie".

„Der Swinburne-Ashcroft-Prozess ist noch im Versuchsstadium. Manche Änderungen hat das ursprüngliche Verfahren erleiden müssen, und die jetzigen Versuche bestehen, wie man mir mitgeteilt hat, in dem Mischen pulverisierten Erzes mit geschmolzenem Chlorzink, Entfernung des Silbers und Bleis nach der Chloration durch chemische Ausfällung und Elektrolyse der geschmolzenen Masse, die nur noch Zinkchlorid enthält".

Ohne nun die optimistischen Ansichten von Ashcroft zu teilen, kann man es unter gewissen Bedingungen doch für vorteilhaft erachten, sulfidische Erze durch Chlor zu zersetzen. Es ist das Verdienst von Borchers, in dieser Richtung Aufklärung geschaffen zu haben. Er hat nachgewiesen, dass unter Einhaltung gewisser Bedingungen tatsächlich komplexe Erze mit Chlor aufgeschlossen werden können. Im Laboratorium von Borchers hat Dorsemagen verschiedentliche diesbezügliche Versuche durchgeführt, die grosses Interesse verdienen. Die darüber vorhandenen Veröffentlichungen[2]) mögen daher an dieser Stelle teilweise wörtlich folgen:

Blendischer Bleiglanz, bezw. Mittelprodukte von der Aufbereitung solcher Erze, welche sich auf elektromagnetischem oder mechanischem Wege nicht weiter aufbereiten lassen, sowie die staubigen Abfälle von der elektromagnetischen Aufbereitung werden fein gepulvert und in drehbaren Trommeln mit elektrolytisch entwickeltem Chlor behandelt. Bei der Inbetriebsetzung der Anlage werden die Erze mit einer verdünnten Salzlösung (Chlornatrium, Chlormagnesium oder dergl.) angerührt. Als Chlorationsgefässe sind am besten verbleite Eisentrommeln für den Betrieb verwendbar, durch deren hohle Zapfen das Chlor eingeführt werden kann. Während der Chloration wird die Masse zweckmässig etwas warm gehalten, eine Temperatur von 30 bis 40 Grad genügt vollkommen.

---

1) „Zeitschr. f. Elektrochemie" 1901, S. 947.

2) „Denkschrift der Technischen Hochschule Aachen aus Anlass der Gewerbe-Ausstellung Düsseldorf" 1902, S. 45; „Chemische Zeitschr.", 1. Jahrg.; Borchers, „Das neue Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie an der Technischen Hochschule zu Aachen" 1903. Wilhelm Knapp, Halle a. S.

Das Chlor braucht nur unter ganz mässigem Überdruck in den Schlamm eingeführt zu werden, es löst sich ja sehr leicht in den Laugen und setzt sich mit den Metallsulfiden um. Die Umsetzung erfolgt in der Art, dass die entsprechenden Metallchloride entstehen unter Abscheidung von freiem Schwefel. Am widerstandsfähigsten gegen das Chlor erweist sich das Schwefelzink, zumal wenn es nicht genügend fein gepulvert ist. Man erhält also als Chlorationsprodukte: Bleichlorid, Zinkchlorid, Silberchlorid, Schwefel und Gangart, eventuell mit unzersetzter Zinkblende. Als Beispiel diene das folgende Versuchsergebnis, bei welchem ein mechanisch und elektromagnetisch nicht mehr zu scheidendes Aufbereitungs-Zwischenprodukt aus Broken-Hill-Erz chloriert worden war. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle auf 1000 kg Erz verrechnet.

	Blei	Zink	Silber	Schwefel
1000 kg Erz enthalten	140 kg	310 kg	0,69 kg	—
In Chloride übergeführt und ausgelaugt	140 „	175 „	0,11 „	—
Im Rückstand verblieben	—	135 „	0,59 „	115 kg
Nach Extraktion des Schwefels verblieb ein Rückstand mit . . .	—	39,1 Proz.	0,168 Proz.	—

Zuerst wurde ausgelaugt mit heissem Wasser oder heissen, dünnen Laugen aus dem Betrieb: Blei-, Zink- und Silberchlorid. Nachdem nun der freie Schwefel aus dem Schlamm entfernt worden war, was in grossem Massstabe natürlich nach der Schaffnerschen Methode des Ausschmelzens unter Dampfdruck zu geschehen haben wird, verblieb ein bleifreier Rückstand mit etwa 40 Prozent Zink, welcher die Hauptmenge des Silbers enthält.

Nach den eben angeführten Resultaten hatte es den Anschein, als wenn aus gemischten Sulfiden das Bleisulfid vor dem Zink in Lösung ginge. Es wurden infolgedessen auch Versuche angestellt, ganz langsam nur mit der zur Chloration des Bleies erforderlichen Chlormenge zu arbeiten. Das Resultat entsprach nicht den Erwartungen. Bei näherer Untersuchung wurde statt dessen festgestellt, dass die vollkommene Lösung des Bleis und die Zurücklassung so grosser Mengen von Zinksulfid darin ihren Grund hatten, dass das verhältnismässig weiche Bleisulfid bei den während der Aufbereitung der Erze vorgenommenen Zerkleinerungsarbeiten auf ein viel kleineres Korn reduziert worden war, wie die verhältnismässig harte und dichte Zinkblende. Der Chlorationsrückstand enthielt denn auch das Zink in Form von relativ grosskörniger Zinkblende. Eine ganz

feinkörnige Zinkblende wird ebenso leicht aufgeschlossen wie ein ebenso feinkörniger Bleiglanz. Eine vollständige Überführung dieses grobkörnigen Materials indessen in Chloride würde verhältnismässig lange Zeit und einen beträchtlichen Chlorüberschuss erfordert haben. Aber wie wir aus den angegebenen Metallgehalten der nach erfolgter Chloration geschiedener Produkte ersehen, würde die vollständige Überführung jenes Teils der Zinkblende in Chloride ein ziemlich überflüssiges Unternehmen gewesen sein, denn der Chlorationsrückstand, welcher nun so gut wie frei von Blei ist, weist ja Zinkgehalte auf, an denen sich unsere Zinkhütten zwecks hüttenmännischer Verarbeitung dieser Rückstände gewiss nicht stossen würden.

Borchers weist an dieser Stelle darauf hin, dass diese Versuche die auch schon anderseits beobachtete, interessante Tatsache zu bestätigen scheinen, dass in den gemischten Erzen von Broken-Hill das Silber vorwiegend in der Zinkblende enthalten ist.

Man erhält also bei diesem Chlorationsverfahren folgende Produkte:

1. Schwefel;

2. einen Chlorationsrückstand, enthaltend eine verhüttbare, bleifreie, aber silberreiche Zinkblende;

3. ein Laugengemisch, bestehend in den Chloriden des Bleis, Zinks, Silbers und Verunreinigungen, wie Eisen u. s. w. Diese Chloridlaugen kann man durch Elektrolyse der geschmolzenen Salze nutzbar machen.

Beim Erkalten fällt ein grosser Teil des in der Wärme gelöst gewesenen Bleichlorids aus. Borchers empfiehlt es als zweckmässig, diese Ausscheidung sich ruhig vollziehen zu lassen, um Verluste an Blei zu vermeiden. Aus den Laugen ist dann das Eisen zu entfernen. Dasselbe ist als Chlorid vorhanden, und es bedarf zu seiner Abscheidung nur des Zusatzes eines basischen Fällungsmittels, wie Kalk, Soda u. s. w., am besten benutzt man aber wohl ein zinkoxydhaltiges Material, wie man es sich leicht durch Totrösten eines Teiles des Chlorationsrückstandes herstellen kann.

Eine Trennung des Bleis und Zinks in den Laugen wird nicht beabsichtigt, nur das Silber ist noch auszufällen, was ja keine Schwierigkeiten bereitet. Zum Zweck der späteren Elektrolyse werden die Laugen eingedampft und mit dem bereits ausgeschiedenen Chlorblei zur Trockne gebracht. Es lässt sich dies bis auf geringe Reste zurückbleibenden Wassers bequem durchführen. Das so fast entwässerte Chloridgemisch wird nun eingeschmolzen und elektrolysiert.

Borchers geht hierauf noch näher auf die Frage der völligen Entwässerung des Elektrolyten und die Elektrolyse selbst ein, worauf wir später zurückkommen wollen.

Die Verarbeitung einer schwerspathaltigen Zinkblende kann nach Borchers[1]) in derselben Weise erfolgen, wie oben, nur müsste die Chloration bis zur vollendeten Umsetzung der Zinkblende durchgeführt werden, was in diesem Falle um so leichter zu erreichen sein muss, als bei der Zerkleinerung solchen Materials die Zerkleinerung der Zinkblende nicht in dem Masse gestört werden kann, wie bei der Behandlung eines Materiales, welches beträchtliche Mengen weichen Bleiglanzes enthält, wie z. B. das Broken-Hill-Erz. Sind die schwerspathaltigen Erze gleichzeitig etwas bleihaltig, so wird das an dem Verfahren wenig ändern.

Diese Verfahren sind in dem provisorischen Laboratorium für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie an der Technischen Hochschule zu Aachen ausgearbeitet worden.

Wir hatten mehrmals Gelegenheit, zu sehen, dass sich der praktischen Ausführung der feuerflüssigen Chlorzinkelektrolyse besonders der Umstand mit störend entgegenstellte, dass das Chlorzink die letzten Spuren von Wasser hartnäckig festhält.

Lyte hatte zunächst versucht, die völlige Entwässerung durch hohe Temperatur zu erzielen[2]), ist dabei aber anscheinend auf Schwierigkeiten gestossen. In zwei späteren Patenten[3]) empfiehlt er die Entfernung des Wassers durch Elektrolyse. Nach dem Engl. Patent 11190 vom Jahre 1898 kann man leicht vollständig entwässern, wenn man die Pole umkehrt, Kohle als Kathode und Zink als Anode verwendet. Das an der Anode gelöste Zink zersetzt das Wasser unter Bildung von Zinkoxyd, während Wasserstoff an der Kohle frei wird. Wenn die Spannung genügend ist, so schlägt sich an der Kohle neben Wasserstoff auch Zink nieder, welches in feinen Tröpfchen zu Boden fallend ebenfalls zur Zersetzung des vorhandenen Wassers beiträgt. Das gebildete Zinkoxyd löst sich teilweise in dem Chlorzink, teilweise bleibt es suspendiert. Ist der Elektrolyt entwässert, so wird umgeschaltet und in regelrechter Weise elektrolysiert.

---

1) Denkschrift für die Industrie-Ausstellung Düsseldorf.

2) Engl. Patent 15813 vom Jahre 1896.

3) Engl. Patent 11190 vom Jahre 1898; Amerik. Patent 618575 vom 31. Januar 1899.

Im Amerik. Patent 618575 empfiehlt er ein ähnliches Verfahren. Chlorzink wird entwässert durch Erhitzen in Gegenwart von metallischem Zink, wobei sich Zinkoxyd bildet, und Wasserstoff frei wird. Die Wirkung des Zinks in dieser Phase kann noch dadurch unterstützt werden, dass man die Masse der Elektrolyse unterwirft, wodurch Aufschäumen und Energieverluste vermieden werden, welche aus der Wiedervereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff oder Chlor resultieren könnten.

Es ist wohl nicht zu leugnen, dass in diesen Vorschlägen, namentlich in dem ersteren ein Weg gezeigt ist, auf welchem die letzten Wasserreste mit Sicherheit entfernt werden können. Allerdings ist bei diesem Verfahren ein kontinuierlicher Zusatz neuen Salzes zur Elektrolyse ausgeschlossen, da ja damit gleichzeitig auch kontinuierlich neue Quantitäten Wassers zugeführt würden.

Weniger für die Praxis geeignet und empfehlenswert ist nach Ansicht des Verfassers ein Vorschlag von Steinhardt, Vogel und Fry [1]). Die Erfinder haben die Erfahrung gemacht, dass beim Erhitzen von Chlorzink im offenen Gefäss über 180 Grad keine weitere Wasserabgabe mehr stattfindet, und 3 bis 4 Prozent Wasser zurückbleiben. Es entweicht bei höherer Temperatur vielmehr Salzsäuregas unter gleichzeitiger Bildung von Zinkoxychlorid. Sie erhitzen deshalb von diesem Zeitpunkt ab unter geringerem Druck und erhalten dabei ein fast wasserfreies Chlorzink.

Nach dem D. R.-P. Nr. 120970 empfiehlt es sich, dieses Erhitzen nicht nur unter geringerem Druck, sondern besser im Vakuum vorzunehmen.

Für Laboratoriumsversuche mag ein solches Vorgehen unter Umständen zweckmässig sein, eine Ausführung im grossen dürfte aber wohl auf erhebliche technische Schwierigkeiten stossen.

Die Schwierigkeiten, die bei der Elektrolyse von Chlorzink, welches mit organischen Bestandteilen, Ammoniak und namentlich Wasser verunreinigt ist, auftreten, äussern sich vornehmlich in einer sehr geringen Leitfähigkeit des Salzes für den elektrischen Strom, heftigem Aufschäumen des flüssigen Salzes [2]), Bildung von Knallgas [3]), welche mitunter zu kleinen Explosionen führt, und ausserdem scheidet sich kein Zink ab.

---

1) Engl. Patent 19878 vom Jahre 1898; D. R.-P. Nr. 120970 vom 31. Dezember 1896.

2) Lorenz, „Zeitschr. f. Elektrochemie" II, S. 318.

3) Steinhardt, Vogel und Fry, D. R.-P. Nr. 120970.

Eine recht interessante Beobachtung über das Verhalten von wasserhaltigem Chlorzink unter dem Einfluss des elektrischen Stromes machte Schultze[1]). Derselbe arbeitete mit garantiert reinem Chlorzink von Merck und fand, dass sich dasselbe bei der Elektrolyse anfangs durchaus nicht wie der Körper $Zn\,Cl_2$ verhielt. Als Bad diente ein U-Rohr aus Glas, als Elektroden fanden Kohlen Verwendung. Beim Beginn der Elektrolyse entwich an der Anode wohl Chlor, wie zu erwarten war, dagegen bildet sich an der Kathode Wasserstoff, so dass man auf eine Zersetzung von Salzsäure schliessen musste. Erst ganz allmählich kam an Stelle von Wasserstoff Zink zur Abscheidung. Hand in Hand mit der Wasserstoffbildung machte sich eine Trübung des Elektrolyten bemerklich, der schliesslich blaugrau und ganz undurchsichtig wurde. Erst nach etwa vier Stunden setzte sich der Niederschlag ab, so dass man jetzt den klaren Elektrolyten in ein anderes vorgewärmtes Elektrolysiergefäss überführen konnte. Von diesem Zeitpunkt an ging die Elektrolyse in regelrechter Weise vor sich.

Lorenz hatte gelegentlich füherer Versuche die Wasserstoffbildung auch bemerkt und sie dem Wassergehalt des Elektrolyten zugeschrieben, die Trübung war ihm wohl deshalb nicht besonders aufgefallen, weil er stets mit unreinem Chlorzink gearbeitet hatte. Diese hatte zuerst Czepinsky[2]) bemerkt, der sie auf eine allmähliche Zersetzung der Kohlenelektroden zurückführte.

Schultze brachte nun in geschmolzenes Chlorzink reines metallisches Zink und konnte dabei genau dieselben Erscheinungen beobachten, wie bei der Elektrolyse. Es trat ebenfalls Wasserstoffbildung auf, begleitet von einer Trübung des Elektrolyten. Damit war der Beweis erbracht, dass die Ansicht von Czepinsky auf einem Irrtum beruhte, und dass den Kohlenelektroden die Schuld an der Trübung nicht beizumessen sei.

Schultze stellte komplizierte weitere Versuche an, um die Natur der Trübung, resp. des Niederschlages zu ergründen. Ausser mit reinem Chlorzink von Merck arbeite er auch mit solchem von Goldschmidt. Dieses zeigte merkwürdigerweise die Erscheinung nicht. Damit fiel auch die Vermutung, dass die Trübung in einer Verbindung von Zink und Wasserstoff, dem mit Vorliebe vorgeschobenen Zinkwasserstoff, bestehen könnte. Analytisch konnte vorerst nur Zink nachgewiesen werden, bis man in die Lage kam,

1) „Zeitschr. f. anorg. Chemie" 1899, Bd. 20, S. 323 ff.
2) Ebenda Bd. 19, S. 208.

zu konstatieren, dass der Niederschlag in einem Gemenge von Zinkstaub und Zinkoxyd bestehe. Man hatte es also mit einer Substanz zu tun, die analog zusammengesetzt ist, wie der gefürchtete Zinkschwamm bei der Elektrolyse aus wässeriger Lösung.

Dass das Chlorzink von Goldschmidt die Trübung nicht zeigte, ist dem Umstande zuzuschreiben, dass es kein Wasser enthält, sondern an dessen Stelle Salzsäure. Durch Versuche konnte man sich von der Richtigkeit dieser Annahme überzeugen.

Löst man reines Chlorzink von Merck in wenig Wasser auf und dampft unter stetem Rühren mit konzentrierter Salzsäure ein, so erhält man schliesslich eine feste, trockene Masse, die bei weiterem Erhitzen unter lebhafter Entwicklung von Salzsäuredämpfen einschmilzt. Unterwirft man diese Masse der Elektrolyse, so beginnt der Prozess sofort unter Abscheidung von Wasserstoff am negativen und Chlor am positiven Pol. Unmittelbar mit der Wasserstoffabscheidung findet auch diejenige von Zink in glänzenden Kügelchen statt. Letztere sammeln sich am Boden zu einem prachtvollen Regulus. Eine Trübung des Elektrolyten tritt nicht auf.

Ebenso kann man leicht elektrolysierbares Chlorzink in schlecht elektrolysierbares überführen, wenn man dasselbe in Wasser löst und ohne Zusatz von Salzsäure zur Trockne eindampft. Die Lösung geht allmählich aus dem wässerig-flüssigen in den geschmolzenen Zustand über, ohne vorher ein festes Stadium durchzumachen.

Aus diesen Untersuchungen von Schultze scheint mit grosser Sicherheit hervorzugehen, dass das auffallende Verhalten des Chlorzinks bei der Elektrolyse einem gewissen Wassergehalt beizumessen ist. Schultze hat nun in dem Verfahren des Eindampfens mit Salzsäure gleichzeitig ein Mittel angegeben, nach welchem in wirksamer Weise die letzten Spuren von Wasser entfernt werden können. Übrigens hat schon Bunsen[1]) zur Herstellung wasserfreier Metallchloridschmelzen ein Verfahren ähnlicher Art empfohlen, nur verwendete Bunsen an Stelle des Chlorwasserstoffes das Chlorammonium.

Haben wir nun in dem Verfahren des Eindampfens mit Salzsäure, resp. Chlorammonium oder in dem Verfahren des Entwässerns durch Elektrolyse unter Umkehrung der Pole geeignete Mittel gefunden, die letzten Reste des Wassers zu entfernen, so haben anderseits weitere Versuche ergeben, dass man diese peinlichste

---

1) Borchers, „Das neue Institut für Metallhüttenwesen u. s. w. in Aachen", S. 10.

Reinigung des Elektrolyten in vielen Fällen überhaupt ersparen kann. Nur wenn man es mit reinem Chlorzink zu tun hat, sind die oben angegebenen Vorsichtsmassregeln zu befolgen. Hat man dagegen ein Gemisch der Chloride der Schwermetalle, wie Chlorzink, Chlorblei u. s. w., zu verarbeiten, so macht sich schon an und für sich das hygroskopische Verhalten des Chlorzinks nicht mehr in dem Masse geltend, dass sie besonders störend auf den Gang der Elektrolyse einwirken könnte.

Borchers[1]) schlägt vor, bei der Elektrolyse grosse Mengen von geschmolzenen Salzen den eigentlichen Elektrolysiergefässen ein Entwässerungsbad vorzuschalten, in welchem die beim Einschmelzen noch verbliebenen geringen Wassermengen aus dem Chloridgemisch entfernt werden, und aus welchem dann das wasserfreie Salz in die Elektrolysierkessel fliessen kann.

Die Durchführung des elektrolytischen Prozesses.

Wenden wir uns jetzt zur Durchführung der Elektrolyse selbst, so haben wir es hier bei weitem nicht mit der grossen Anzahl patentierter Vorschläge zu tun wie bei der Elektrolyse aus wässeriger Lösung. Als Elektrolyt dient meistenteils Chlorzink in reinem Zustande oder vermischt mit den Chloriden anderer Schwermetalle, wie denen des Bleis, des Kupfers, Silbers u. s. w. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit können unter Umständen noch hinzutreten Chloride der Alkalien oder Erdalkalien, wie Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium.

Ich möchte nun, fussend auf die vorhandene Patent- und einschlägige Fachliteratur, im wesentlichen zwischen zwei Arten der Elektrolyse unterscheiden. Einmal kann man darauf ausgehen, direkt reine Metalle durch die Elektrolyse herzustellen, anderseits sich aber auch damit begnügen, ein Gemisch der reduzierten Metalle auszubringen und ihre weitere Scheidung auf anderem Wege vorzunehmen.

Den ersteren Weg hat Lorenz eingeschlagen, und die meisten späteren Forscher sind ihm darauf gefolgt, als Vertreter der letzteren Richtung ist namentlich Borchers anzusehen.

Lorenz hat in einer umfangreichen Abhandlung[2]) die Resultate seiner eingehenden Forschungen auf diesem Gebiete niedergelegt.

---

1) Borchers, „Das neue Institut für Metallhüttenwesen u. s. w. in Aachen“, S. 11.

2) „Zeitschr. f. Elektrochemie“, 2. Jahrg., S. 318; „Zeitschr. f. anorg. Chemie“, Bd. 10, Jahrg. 1895.

Wenn wir uns darauf beschränken müssen, die verdienstvolle Arbeit von Lorenz im Auszug wiederzugeben, so sei allen denen, die sich für feuerflüssige Chlorzinkelektrolyse interessieren, das Studium des Originals dringend empfohlen.

Lorenz suchte sich folgende Fragen zu beantworten:

1. Ist es möglich, geschmolzenes Chlorzink bei solcher Temperatur zu elektrolysieren, bei welcher das metallische Zink unter dem Chlorzink geschmolzen ist, und tritt hierbei eine Verdampfung des Salzes ein oder nicht?

2. Wie gestaltet sich die Elektrolyse nach denselben Prinzipien für Chlorblei, Chlorsilber u. s. w.?

3. Wie gestaltet sich die Elektrolyse für Gemische von Chlorzink und Chlorblei?

4. Wie gestaltet sich die Elektrolyse für Gemische, in denen ausser Blei und Zink noch andere Metalle, wie Silber, Kupfer, Kadmium u. s. w., enthalten sind?

Die Untersuchungen ergaben, dass sich die kompliziertesten Mischungen in der Weise elektrolysieren lassen, dass die vorhandenen Metalle der Reihe nach fraktionsweise ausgefällt werden.

Die elektrolytischen Zersetzungen wurden in einem U-Rohr aus Glas vorgenommen. Die positive Elektrode scheint immer in Kohle bestanden zu haben, während als Kathode entweder Kohle oder das niederzuschlagende Metall (Blei, Zink) diente.

Seinem Programm gemäss suchte sich Lorenz zunächst durch zahlreiche Versuche über das Verhalten des Chlorzinks, Chlorbleis, Chlorkupfers u. s. w. bei der elektrolytischen Behandlung eines jeden Salzes für sich Aufklärung zu schaffen. Auf welche Schwierigkeiten er dabei gelegentlich der Chlorzinkelektrolyse stiess, ist bereits früher angeführt worden. Nach Überwindung dieser Schwierigkeiten hatte er die Genugtuung, zu recht erfreulichen Resultaten zu gelangen.

Chlorzink sowohl wie Chlorblei lassen sich in reinem Zustande bequem elektrolysieren, beide sind gute Leiter des elektrischen Stromes. Chlorzink schmilzt bei 250 Grad (resp. 290 Grad nach Schultze) und siedet bei 730 Grad C., metallisches Zink schmilzt bei 419 Grad und siedet bei etwa 900 Grad C. (nach Viktor Meyer), das spezifische Gewicht von geschmolzenem Zink ist gleich 6,5 und dasjenige von geschmolzenem Chlorzink gleich 2,7. Die Verhältnisse liegen also so, dass die Kombination metallisches Zink in geschmolzenem Zustande und geschmolzenes Chlorzink bestehen kann, ohne dass

letzteres zum Sieden erhitzt werden muss. Lorenz fand, dass das geschmolzene Salz auch nicht in Spuren verdampfte. Infolge seines höheren spezifischen Gewichtes sinkt das Metall stetig zu Boden und wird durch das geschmolzene Salz vor Oxydation geschützt.

Die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorblei bot überhaupt keine Schwierigkeiten, da hier die Verhältnisse in Bezug auf Schmelzpunkt, Siedepunkt u. s. w. noch günstiger liegen.

Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorkadmiums ist eine teilweise Verdampfung des Metalls nicht zu vermeiden, weil der Schmelzpunkt des Chlorkadmiums dem des metallischen Kadmiums gegenüber sehr hoch liegt. Aus diesem Grunde setzt sich auch das abgeschiedene Metall nicht so leicht ab, sondern verteilt sich im Elektrolyten, diesen braun färbend. Lorenz vermutete in dieser Trübung eine Bildung von Kadmiumchlorür, konnte aber keinen sicheren Nachweis dafür führen.

Chlorsilber und Chlorkupfer lassen sich für sich allein nicht mehr gut in der angedeuteten Weise elektrolysieren, wenigstens nicht im Glasrohr, da der Schmelzpunkt der Metalle dafür zu hoch liegt. Dagegen löst sich sowohl Chlorsilber als auch Chlorkupfer in gewissem Grade in geschmolzenem Chlorzink, bezw. Chlorblei, ebenso wie metallisches Silber und Kupfer sich leicht mit Zink, resp. Blei zu einer leicht schmelzbaren Legierung vereinigen. Bringt man also an die Kathode von Anfang an ein Stück metallisches Zink oder Blei, so löst sich das sonst unschmelzbare Silber oder Kupfer in dem Metall zu einer leicht flüssigen Legierung auf.

Zum Studium der Elektrolyse der Mischungen stellte sich Lorenz solche von der verschiedenartigsten Zusammensetzung dar und beobachtete ihr Verhalten in jedem einzelnen Falle. So hatte er z. B. Mischungen von:

Chlorzink und Chlorblei,
Chlorzink, Chlorblei und Chlorsilber,
Chlorzink und Chlorsilber,
Chlorzink und Chlorkupfer,
u. a. m.

Er machte die Beobachtung, dass die Metalle gemäss der Zersetzungsspannung ihrer Salze fraktioniert ausfallen in der Reihenfolge Silber, Blei, Kupfer, Zink.

Nach dem Einschalten des Stromes scheidet sich zuerst Silber ab. Da aber Silber bei der vorhandenen Temperatur noch nicht schmilzt, so leitet man das Anfangsstadium des Prozesses so, dass

sich neben Silber auch etwas Blei abscheidet, welches mit ersterem eine leicht schmelzbare Legierung bildet.

Als zweite Fraktion der Elektrolyse scheidet sich reines Blei ab. Nach dessen Abstich besteht das nunmehr auskommende Metall aus einer Legierung der letzten Reste von Blei und der anderen, eventuell vorhandenen Metalle mit Ausnahme von Zink. Nach der völligen Abscheidung der fremden Metalle und ihrem Austrag befindet sich im Bad nur noch reines Chlorzink, aus dem sich von jetzt ab ganz reines metallisches Zink ausscheidet.

Man hat es also nach diesem Verfahren in der Hand, die Metalle nicht nur aus ihren Salzen zu reduzieren, sondern auch so zur Abscheidung zu bringen, dass man sie wenigstens teilweise in chemisch reinem Zustande gewinnt.

Die Zersetzungsspannungen der feuerflüssigen Chloride fand Lorenz sehr niedrig:

Bei 0,105 Volt war die Elektrolyse des Bleichlorids noch in vollem Gange.

Bei 0,14 Volt konnte noch deutliche Zersetzung des Chlorzinks konstatiert werden.

Bei 0,30 Volt ist die Elektrolyse des Chlorzinks noch in vollem Gange.

Zweckmässig bringt man während der Abscheidung des Bleies eine Spannung von 0,4 bis 0,5 Volt und bei der des Zinks eine solche von 0,8 bis 1,0 Volt in Anwendung.

Die Stromausbeute ist unter diesen Umständen eine fast quantitative.

Eine besondere Aufmerksamkeit ist während der Elektrolyse der Regulierung der Temperatur zu widmen. Dieselbe soll 680 Grad C. nicht übersteigen und nicht unter 450 Grad fallen.

Mitunter erscheint es wünschenswert, den Gang der Elektrolyse zu regulieren. Man erreicht dies durch geeignete Zuschläge, welche die Schmelztemperatur und die Leitfähigkeit des Elektrolyten beeinflussen. Solche Zuschläge können bestehen in Chlornatrium, Chlorkalium, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Fluorcalcium u. s. w.

Steinhardt, Vogel und Fry benutzen das geschmolzene Chlorzink nur als Lösungsmittel für Zinkoxyd und elektrolysieren letzteres [1]).

---

1) Engl. Patent 19876 vom Jahre 1898; Franz. Patent 290636; Amerik. Patent 642933 vom 6. Februar 1900; Vergl. auch „Chemiker-Zeitung“ 1900, S. 17.

Chlorzink wird bis wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt und in die Lösung Zinkoxyd eingetragen. Beide zusammen geben eine leicht schmelzbare Verbindung. Dann leitet man durch das Gemisch einen elektrischen Strom von geringer Spannung unter Verwendung von Kohlen als Anoden und Zink als Kathoden. Die Spannung soll 3 Volt nicht überschreiten. Die Elektrodenentfernung beträgt etwa 12 mm. Es findet eine Zersetzung des Zinkoxyds statt in der Weise, dass sich am negativen Pol Zink abscheidet, am positiven nur Sauerstoff, welcher frei von Chlor ist. In dem Masse, wie die elektrolytische Zersetzung stattfindet, fügt man stetig neues Zinkoxyd hinzu.

Da die Anodenkohlen nicht stark erhitzt werden, so ist ihr Verschleiss ein sehr geringer.

Es ist möglich, dass man nach obigem Verfahren eine gewisse Kraftersparnis erzielen kann, da die Zersetzungsspannung des Chlorids jedenfalls höher ist als diejenige des Oxyds. Wie wir aber schon sahen, ist die Zersetzungsspannung der geschmolzenen Chloride an und für sich schon eine so niedrige, dass die noch niedrigere des Oxyds nicht mehr wesentlich ins Gewicht fallen kann. Dagegen dürfte die Behauptung, dass der Kohlenverschleiss trotz des nascierenden Sauerstoffs ein sehr geringer sei, bei vielen Fachmännern einem leisen Zweifel begegnen.

Im Gegensatz zu Lorenz, Ashcroft und anderen Forschern arbeitet Borchers auf eine Bleizinklegierung. Die Laugen werden vor dem Eindampfen so weit gereinigt, dass sie an Schwermetallen nur noch Blei und Zink enthalten. Nach der vollständigen Entwässerung des Salzes ergibt dasselbe bei der Elektrolyse zwei Legierungen, ein bleihaltiges Zink und ein zinkhaltiges Blei, welche sich infolge der Verschiedenheit ihres spezifischen Gewichtes in zwei übereinander gelagerte Schichten trennen. Das schwerere zinkhaltige Blei ruht natürlich am Boden des Gefässes. Die weitere Verarbeitung dieses Produktes erfolgt nach den im Bleihüttenbetrieb bekannten Methoden.

Borchers begibt sich also absichtlich des Vorteils, bei der Elektrolyse schon reine Metalle zu erzeugen. Genau betrachtet, ist aber dieser Vorteil auch gar nicht so schwerwiegend. Es ist allerdings nicht möglich, auf hüttenmännischem Wege ohne grosse Kosten ein so reines Zink herzustellen, wie man es durch die Elektrolyse erhält, und selbstverständlich wird das Elektrolytzink auch einen höheren Preis erzielen, aber höchstwahrscheinlich nur so lange, als es in geringen Mengen auf den Markt kommt. Die Nachfrage nach

chemisch reinem Zink ist eine beschränkte, nur für ganz bestimmte Zwecke wird es verlangt, in den meisten Fällen verrichtet das weniger reine, hüttenmännisch erzeugte dieselben Dienste. Was in diesem Sinne für Zink gilt, trifft für Blei in noch ausgedehnterem Masse zu.

Gab also Borchers diesen kleinen Vorteil preis, wenn man so sagen darf, so erzielte er damit einen weit grösseren, indem er die Apparatenfrage in einfachster Weise löste. Bekanntlich hat die Beschaffung der Apparatur bislang grosse Schwierigkeiten bereitet. Eiserne Elektrolysiergefässe konnte man nicht benutzen, weil das geschmolzene Zink sich unschwer mit Eisen legiert, wodurch einerseits ein eisenhaltiges Zink ausgebracht wird, anderseits die eisernen Gefässe einem frühzeitigen Verschleiss ausgesetzt sind. Ist dagegen das Zink mit Blei legiert, so greift es das Eisen nicht an, wie ja auch aus dem Blei- und Zinkhüttenbetrieb schon bekannt ist. Borchers benutzte für seine Versuche eiserne Kessel ähnlicher Art, wie sie für die elektrolytische Gewinnung des Magnesiums zur Verwendung kommen [1]). Solche Apparate lassen sich durch entsprechende Vergrösserung bequem in den Grossbetrieb einführen.

Für die Elektrolyse des reinen Chlorzinks und zur Darstellung des reinen Metalls ist meines Wissens noch keine einwandfreie Apparatur ausfindig gemacht. Diesbezügliche Vorschläge beschäftigten sich vielfach mehr damit, dem Apparat eine passende und geeignete Form zu verleihen, während sie die mindestens ebenso wichtige Frage des genügend festen und widerstandsfähigen Materials vernachlässigen.

Lyte schlägt in zwei sich ergänzenden D. R.-P. [2]) und einem Engl. Patent [3]) einen Apparat von, welcher in folgender Weise gekennzeichnet ist: Die elektrolytische Zersetzung der feuerflüssigen Metallchoride findet innerhalb einer glockenförmigen Zelle statt, welche dadurch abgeschlossen wird, dass ihr unterer Rand in das flüssige Metall taucht. Auf diese Weise wird erstens das Entweichen von Chlor auf einem anderen als auf dem dafür vorgesehenen Wege verhindert, zweitens wird der Teil des Apparates, welcher mit dem geschmolzenen Chlorid und mit dem erzeugten Chlor in Berührung kommt, vom Gewicht des Chlorids und des

---

1) Borchers, „Elektrometallurgie", 3. Aufl., 1902, S. 12.

2) D. R.-P. Nr. 74530 vom 27. Juni 1893; D. R.-P. Nr. 77907 vom 10. April 1894.

3) Engl. Patent 7594 vom Jahre 1893.

Metalles entlastet, drittens wird das Gefäss, welches das Gewicht des ganzen Inhalts der Zelle aufzunehmen hat, von dem geschmolzenen Chlorid und dem Chlorgas vollständig isoliert, so dass man bei der Wahl des Materials für dieses Gefäss nur auf Festigkeit und Wärmeleitung Rücksicht zu nehmen hat.

Der durch das flüssige Chlorid ausgeübte Druck bewirkt, dass das Metallniveau ausserhalb der Zelle höher steht als innerhalb derselben.

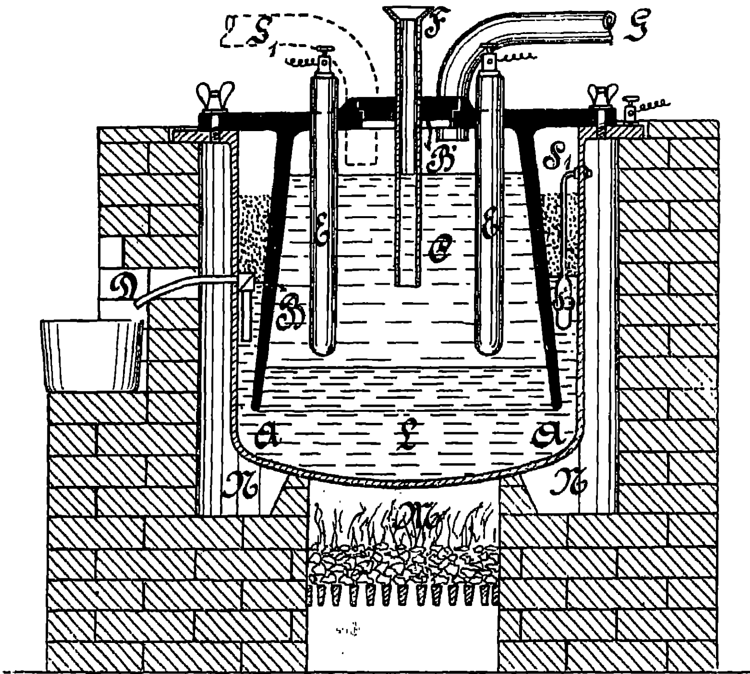


Fig. 50.

Die Einrichtung des Apparates mag aus den oben- und nebenstehenden Fig. 50 u. 51 ersehen werden. Fig. 50 ist ein Schnitt und Fig. 51 eine Ansicht von oben.

A ist das Schmelzgefäss aus Eisen. *MN* ist die Feuerung. *B* ist eine glockenförmige Zelle aus Ton oder Graphit, deren unterer Rand in das geschmolzene Metall eintaucht. *E* sind die Anoden, bestehend in hohlen Kohlenstäben mit Metallschmelzkern. *F* ist eine Einführungsröhre für das Chlorid, welche in einem abnehmbaren Deckel B_1 der Glocke befestigt ist. *G* ist ein Gaseinlass, G_1 ein Gasauslass. *H* ist die Kathode, welche in das geschmolzene Metall eintaucht, letzteres fliesst bei *D* ab.

Um eine Bildung von Oxychlorid zu verhüten, wird vor dem Einschmelzen des Metallchlorids sämtliche Luft aus dem Schmelzgefäss ausgetrieben durch Chlorgas oder Stickstoff, wozu eben die Vorrichtungen G und G_1 dienen. Da das Oxychlorid sich vor dem Chlorid zersetzt, so würde man andernfalls nur unnötige Kraft vergeuden zur Erzeugung von sauerstoffhaltigem Chlor.

Durch die kleinen verschliessbaren Öffnungen S kann der Raum S_1 oberhalb des geschmolzenen Metalls mit gepulverter Kohle, Sand u. s. w. gefüllt werden, um eine Oxydation des Bleis (Zinks) zu verhindern.

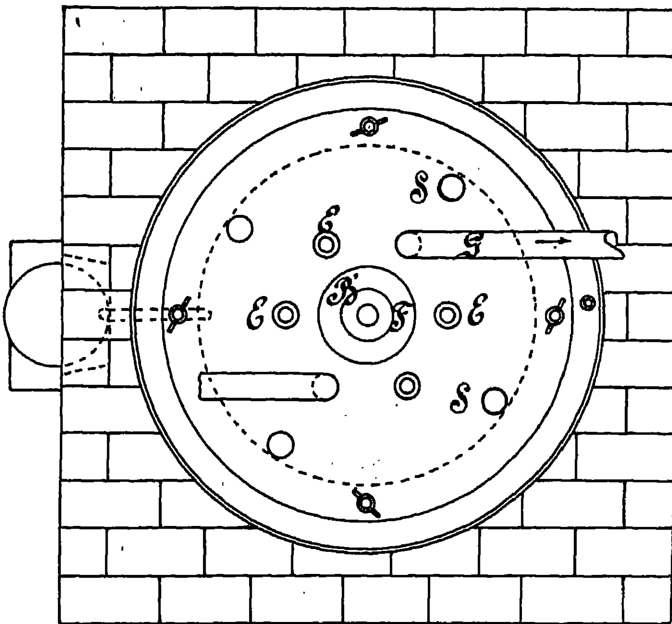


Fig. 51.

Die Idee, die der Konstruktion des Ofens von Lyte zu Grunde liegt, ist vielleicht ganz beachtenswert. Lyte hat seinen Ofen ursprünglich für die Elektrolyse von Chlorblei bestimmt und jedenfalls erst später daran gedacht, ihn für Chlorzinkzersetzung zu verwenden.

Für die Elektrolyse von Chlorblei mag er möglicherweise auch mit Erfolg zu verwenden sein, wenn die Zerbrechlichkeit der Glocke aus Ton oder Graphit nicht hindernd im Wege steht; zur Erzeugung von reinem Zink kann er aus schon angeführten Gründen nicht benutzt werden.

Lorenz gebrauchte bei seinen Versuchen im Laboratorium als Zersetzungsgefäss ein gläsernes U-Rohr, was in diesem Falle gewiss recht zweckentsprechend ist. Für Versuche im grossen empfiehlt er einen Apparat, der schematisch in den folgenden Fig. 52 u. 53 versinnbildlicht ist. Fig. 52 zeigt einen Schnitt durch den Ofen, Fig. 53 veranschaulicht in vergrössertem Massstabe die Anordnung der Elektroden. Lorenz beschreibt den Ofen selbst in etwa folgender Weise:

Fig. 52.

In den schief liegenden Feuerraum *A* ist das Gefäss *B* eingebracht, welches den Elektrolyten aufzunehmen hat. Bei Ausführung des Ofens in kleinem Massstabe stellt man das Zersetzungsgefäss aus Porzellan oder gutem, möglichst eisenfreiem Ton her, bei einer Ausführung in grösseren Dimensionen muss *B* aus emalliertem Ziegelwerk aufgemauert werden. Der Querschnitt des Gefässes ist kreisförmig oder elliptisch zu wählen. Um zu verhindern, dass die Feuergase, das Mauerwerk durchdringend, in den Elektrolysierraum gelangen, ist das Mauerwerk mit einem eisernen Mantel *b* zu umgeben, der seinerseits durch eine Lehmschicht gegen die zerstörenden Wirkungen der Feuergase geschützt ist. Die elektrolytisch erzeugten Gase (Chlor) treten durch den Ansatz *D* in das Tonrohr *E*,

um von da aus an ihren Bestimmungsort geführt zu werden. Am unteren Ende verjüngt sich das Gefäss B und läuft schliesslich in eine Röhre F aus, welche mit dem Abstich H ausgerüstet ist. Das Ende G dient als Sumpf für das erschmolzene Metall. Am oberen Ende ist das Zersetzungsgefäss durch den Deckel C abgeschlossen, in welchen die Elektroden K und L luftdicht eingepasst sind. Die positiven wie die negativen Elektroden bestehen in Kohle. Durch die schräge Lage der Retorte wird erreicht, dass die Elektroden übereinander zu liegen kommen, die Anoden oben und die Kathoden unten. Es können sich so die Chlorgasbläschen leichter von der Anode ablösen und in die Höhe steigen, die feinen Metallkörnchen hingegen ebenso bequem von den Kathoden nach dem Sumpf G wandern.

Der Elektrolyt wird aus den Schmelztiegeln entweder flüssig in das Elektrolysiergefäss eingeführt oder auch nach dem Erkalten

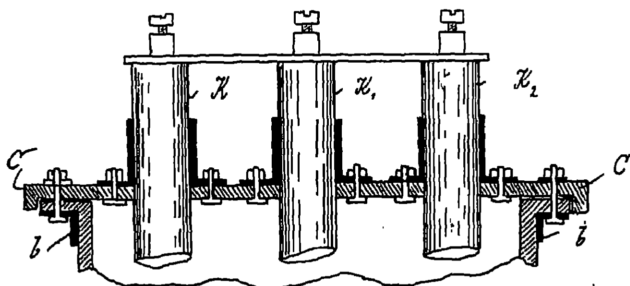


Fig. 53.

stückweise. Es scheint zweckmässig zu sein, den Ofen bis auf etwa zwei Drittel seines Volumens zu beschicken.

Der Ofen von Lorenz hat bei den Fachgenossen[1]) keine Anerkennung gefunden und scheint sich auch nirgends eingeführt zu haben.

Hanekop[2]) hat einen Apparat konstruiert, den die umstehenden schematischen Abbildungen (Fig. 54 u. 55) veranschaulichen mögen, und welcher durch folgende Einrichtungen charakterisiert ist: In dem Schmelzgefäss a sind durch Anordnung doppelter hohler Scheidewände $b_1 \dots b_4$ fünf einzelne Abteilungen gebildet, von denen die beiden äussersten und die mittelste als Anodenräume und die zweite, resp. vierte als Kathodenräume dienen. Die Scheidewände $b_1 \dots b_4$ reichen nicht ganz bis auf den Boden. Die einzelnen Abteilungen

1) „Zeitschr. f. Elektrochemie“ II, S. 220.
2) D. R.-P. Nr. 98766 vom 4. Juli 1896.

sind mit Platten $l_1 \dots l_5$ abgedeckt. Die Rohre $f_1 \dots f_3$ dienen zur Ableitung der Gase, die Öffnungen g_1 und g_2 zum Austragen der abgeschiedenen Metalle. $i_2 \dots i_3$ sind Öffnungen zum Eintragen des Salzes.

Durch die Einrichtung der doppelten Scheidewände, die eine isolierende Luftschicht einschliessen, wird erreicht, dass der elektrische Strom von den Anoden $\beta_1 \dots$ nur in der Richtung der Pfeile nach den Kathoden $\delta_1 \dots$ wandern kann und nicht direkt durch die Scheidewände hindurch. Man erzielt durch diese Anordnung eine grosse Haltbarkeit der Scheidewände.

Der Patentinhaber ist sich hoffentlich beim Erfinden seines Apparates bewusst gewesen, dass er mit der Einführung der undurchlässigen Tonwände zugleich einen grossen elektrischen Widerstand

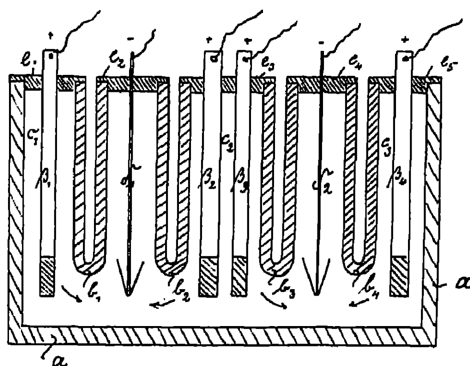


Fig. 54.

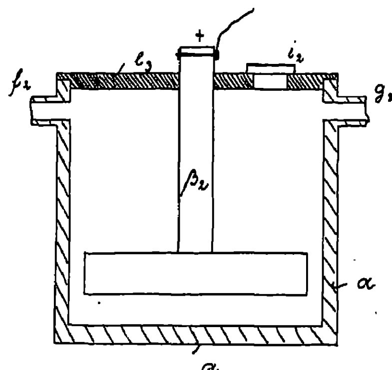


Fig. 55.

einschaltet. Solange man übrigens nicht weiss, welche elektrolytischen Zersetzungen der Erfinder speziell im Auge hat, wird man sich vergeblich nach dem Zweck der Einrichtung solcher Tonwände — gleichgültig, ob durchlässig oder undurchlässig für den elektrischen Strom — fragen.

Über die Apparatur des Swinburne-Ashcroft-Prozesses sei noch folgendes nachgetragen[1]). Zur Überführung der Sulfide in die Chloride werden die Erze bekanntlich heiss mit Chlor behandelt. Nach Vorschrift der Erfinder wird der Prozess am besten in einem Ofen mit geneigtem Herd vorgenommen, so dass die flüssige Masse, bestehend in den Chloriden von Schwermetallen und Verunreinigungen, am besten direkt in ein elektrolytisches Bad eintreten kann. Hierbei

1) Engl. Patent 10829 vom Jahre 1897.

scheidet sich zunächst Silber, resp. eine Legierung von Silber und Blei, darauf Blei und schliesslich Zink ab. Es wäre nun vorzuziehen, einen kontinuierlichen Betrieb unter Anordnung von mehreren Bädern in der Weise einzurichten, dass die feuerflüssige Masse aus einem Bad in das andere tritt, und im ersten Bad beispielsweise Silber, im zweiten Blei, im dritten, vierten u. s. w. Zink zur Abscheidung gelangte, so dass aus dem letzten nur eine geringe Menge Chlorzink mit viel Verunreinigungen ausläuft. Aus dieser Masse wird das Chlorzink am besten durch Destillation gewonnen.

Handelt es sich beispielsweise um Zinkblende, so verfährt man folgendermassen. Chlorzink wird in feuerflüssigem Zustande elektrolysiert, man erhält metallisches Zink und Chlor. Letzteres wird in einen Ofen geführt, der auf die nötige Temperatur erhitzt und mit Zinkblende chargiert ist. In diesem Ofen bildet sich unter den richtigen Verhältnissen Chlorzink und Schwefel. Ersteres fliesst am besten direkt in das Elektrolysiergefäss.

Handelt es sich um Broken-Hill-Erze, so resultiert im Ofen ein Gemisch von Chlorsilber, Chlorblei, Chlorzink, welches ebenfalls in das Elektrolysiergefäss fliesst.

Nach neueren Veröffentlichungen von Ashcroft und Swinburne[1]) wird die elektrolytische Zersetzung des geschmolzenen Chlorzinks in besonderen heizbaren Öfen ausgeführt. Dieselben sollen sich in einem neunmonatigen Gebrauch bewährt haben. Die Einrichtung der Öfen ist aus den umstehenden Abbildungen (siehe Fig. 56 bis 59) zu ersehen. Das Elektrolysiergefäss besteht in einem aus Mauerwerk aufgeführten Kessel. Als Kathode dient das am Boden befindliche, geschmolzene Zink, als Anoden 120 Kohlenstäbe, die in einer auswechselbaren Gusseisenplatte befestigt sind und 6 Zoll in den Elektrolyten eintauchen. Die Temperatur während des elektrolytischen Betriebes wird auf etwa 475 Grad gehalten. Das erzeugte Zink besitzt eine Reinheit von 99,8 Prozent. Man arbeitet mit 3000 bis 4000 Ampère, hat eine Spannung von 4 bis 4,5 Volt und erzeugt pro Elektrolysiergefäss nahezu 1 Tonne Zink pro Woche.

Die Kosten dieses Prozesses belaufen sich auf 56 Mk. pro Tonne Erz bei Benutzung von Dampfkraft in Port Pirie oder 43 Mk. bei Wasserkraft in Europa.

---

1) Vortrag gehalten von Ashcroft vor dem Institute of Mining and Metallurgy am 19. Juni 1901; „Zeitschr. f. Elektrochemie" 1901, S. 829.

Zur Ausbeutung des Verfahrens hat sich die Phoenix Process Parent Company Limited in Australien gebildet.

Derartige Angaben unbestimmter Natur, wie „mit 3000 bis 4000 Ampère“ sind für die Beurteilung eines Verfahrens wertlos,

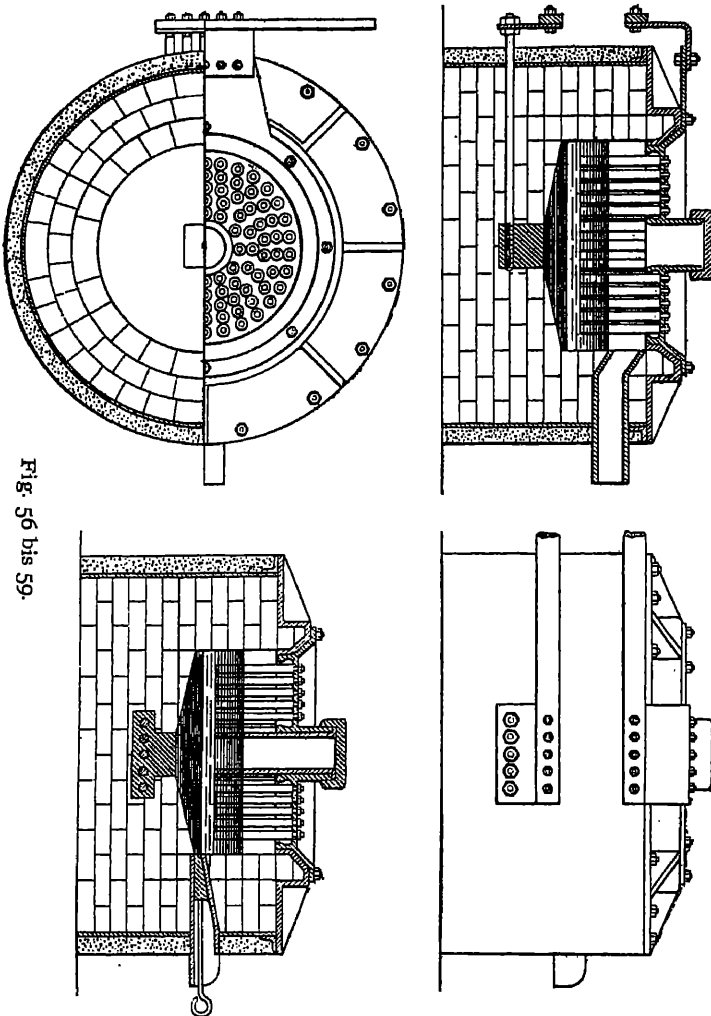


Fig. 56 bis 59.

wenn man nicht weiss, worauf sich die Zahlen beziehen sollen. Soll es nun heissen mit 3000 bis 4000 Ampère pro Quadratfuss Oberfläche oder pro Elektrolysiergefäss? Ich vermute das letztere, es würde sich allerdings in dieser Angabe wieder einmal der Optimismus des Erfinders offenbaren. Bei ununterbrochenem Betrieb in sieben Tagen à 24 Stunden können mit 4000 Ampère bei theoretischer

Stromausbeute rund 800 kg Zink niedergeschlagen werden, mit 3000 Ampère nur 600 kg, de facto stellt sich infolge der unvermeidlichen Energieverluste das Ausbringen natürlich noch wesentlich niedriger.

Ferner wird der Interessent kaum fragen, wie hoch sich die Kosten eines Verfahrens pro Tonne Rohmaterial betragen, sondern er wird vielmehr wissen wollen, wie hoch sich die Selbstkosten pro Tonne Verkaufsprodukt, in diesem Falle Zink stellen.

In letzter Zeit hat man wenig von dem Swinburne-Ashcroft-Prozess gehört.

Kostenberechnungen.

Wenn ich mir erlaube, den vorstehenden Erörterungen noch einige Kostenberechnungen anzufügen, so verhehle ich mir dabei nicht, dass derartige Aufstellungen nur einen relativen Wert besitzen, da sie, von den jeweiligen örtlichen und zeitlichen Umständen in hohem Massstabe abhängig, nur für bestimmte Verhältnisse richtige Geltung haben können. Einen gewissen Anhalt aber bieten solche Aufstellungen unter allen Umständen doch, und vornehmlich haben sie auch den Vorteil, dass sie den Leser in anschaulicher und übersichtlicher Weise darauf aufmerksam machen, was für einen bestimmten technischen Betrieb an Gebäuden, Maschinen, Arbeitern u. s. w. nötig ist.

Als Basis für die Kostenberechnungen soll das Verfahren von Hoepfner (Elektrolyse des wässerigen Chlorids) dienen. Das Hoepfnersche Verfahren wurde gewählt, einmal, weil es nach Ansicht des Verfassers in allererster Linie zu denjenigen hier in Frage kommenden Prozessen gehört, welche einen gewissen Erfolg erhoffen lassen, und zweitens, weil dieses Verfahren mehrere Jahre in Deutschland[1]) in fabrikmässigem Stil durchprobiert wurde, während in einer der grössten Fabriken Englands[2]) noch heute danach gearbeitet wird. Verfasser dieses war in der deutschen Fabrik selbst mehrere Jahre als Chemiker und Betriebsassistent tätig und ist daher mit den Kosten dieses Prozesses vertraut. Die in den Berechnungen aufgeführten Zahlen repräsentieren teilweise wirklich betriebsmässig gefundene Werte, oder sie konnten bei abgeänderten Produktionsbedingungen unter Zuhilfenahme der tatsächlichen Betriebszahlen

1) In Fürfurt a. d. Lahn in den Jahren 1895 bis 1898.
2) Brunner, Mond & Co. in Northwich in England.

so umgerechnet werden, dass sie einen gewissen Anspruch auf Richtigkeit erheben dürfen.

Die Kostenanschläge basieren auf der Voraussetzung eines guten, kontinuierlichen Betriebes, und zwar arbeiten die Hauptbetriebe Tag und Nacht mit 360 Arbeitstagen im Jahr.

Kostenanschlag für Bau und Betrieb einer Anlage für elektrolytische Zinkgewinnung (System Hoepfner).

Jährliche Produktion 650 Tonnen Zink
als reine Chlorzinklauge = 637 Tonnen Feinzink
und entsprechend Chlorkalk.

Rösterei und Laugerei.

I. Anlagekosten.

A) Immobilien.

1.	Fabrikgrundstück für die ganze Anlage . . .	40000,— Mk.,
2.	Röst- und Laugereigebäude	35000,— „
3.	Maschinen- und Kesselhaus	5000,— „
4.	Schornstein mit Fundament	2500,— „
5.	Gebäude für Laugenreinigung	17500,— „
		100000,— Mk.

B) Mobilien.

1.	Vier Röstöfen à 7500 Mk.	30000,— Mk.,
2.	Eine Eincylinder-Auspuffmaschine mit Montage und Fundament, 40 Pferdekräfte Nutzleistung	6300,— „
3.	Dampfkessel mit Armaturen	5400,— „
4.	Speisepumpe und Injektoren	750,— „
5.	Rohrleitungen	950,— „
6.	Einmauerung des Kessels	1000,— „
7.	Eine Kältemaschine mit zugehörigen Pumpen und Kühleinrichtungen, Transmissionen, Rohrleitungen, aber ohne Dampfmaschine. Kraftbedarf 18 Pferdekräfte	20000,— „
8.	Rohrleitungen für Laugen	10000,— „
9.	Laugebottiche und Reservoire	20000,— „
10.	Pumpen und Rührwerke mit Transmissionen .	6000,— „
11.	Ein Quetschwalzwerk mit Antrieb	3500,— „
12.	Sonstiges	6100,— „
		110000,— Mk.

II. Betriebskosten.

A) Herstellung der Rohlauge.

a) Ausgaben für Rohmaterialien.

1. Kiesabbrände, 4500 kg für Ofen und Charge = 18000 kg à 42,50 Mk. für $^0/_{000}$ kg . . .	76,50 Mk.,
2. 18 Prozent Salzzusatz = 3240 kg à 100 Mk. für $^0/_{000}$ kg	32,40 „
3. Steinkohlen, 900 kg für Ofen und Charge = 3600 kg à 200 Mk. für $^0/_{000}$ kg	72,— „
	180,90 Mk.
Der Verbrauch der Rohmaterialien gilt für die Röstdauer. Dieselbe währt durchschnittlich 22 Stunden. Demgemäss stellt sich der Verbrauch in 360 Arbeitstagen auf $180{,}90 \times 360 \times \frac{24}{22}$.	71 044,40 Mk.

b) Ausgaben für Arbeitslöhne.

1. 16 Röster (je zwei für Ofen und Schicht) à 3 Mk.	48,— „
2. Zwei Vorarbeiter à 3,50 Mk.	7,— „
3. Vier Arbeiter in der Laugerei à 2,75 Mk. . .	11,— „
4. Vier Arbeiter in der Müllerei à 2,75 Mk. . .	11,— „
	77,— Mk.
In 360 Arbeitstagen 360 × 77	27 720,— „

B) Reinigung der Rohlaugen.

a) Ausgaben für Rohmaterialien pro 24 Stunden.

1 a) Steinkohlen für 40 Pferdekräfte (40 × 24 × 2,5 kg) = 2400 kg,	
1 b) Steinkohlen für Dampf zum Anwärmen der Laugen, Wasser u. s. w., 250 kg,	
zusammen 2650 kg à 200 Mk. für $^0/_{000}$ kg . .	53,— Mk.,
2. 120 kg Chlorkalk à 12 Mk. für $^0/_0$ kg . . .	14,40 „
3. 30 kg Zinkstaub à 30 Mk. für $^0/_0$ kg	9,— „
4. Verschleiss an Filtertüchern	4,— „
5. Schmiermaterial, Dichtungen, Ammoniak, Reparaturen	10,— „
	90,40 Mk.
In 360 Arbeitstagen stellt sich demnach der Verbrauch auf 360 × 90,40 Mk.	32 544,— „

b) Ausgaben für Arbeitslöhne.

1. Vier Arbeiter à 3 Mk.	12,— Mk.,
2. Vier jugendliche Arbeiter à 1,75 Mk.	7,— „
3. Zwei Maschinisten à 3,50 Mk.	7,— „
	26,— Mk.
In 360 Arbeitstagen betragen diese Löhne 360 × 26	9360,— „

III. Amortisationen.

1. Immobilien mit Ausschluss des Fabrikgrundstückes (60000 Mk.) 3 Prozent	1800,— Mk.,
2. Mobilien (110000 Mk.) 10 Prozent	11000,— „
	12800,— Mk.

Zusammenstellung der jährlichen Unkosten für Laugengewinnung.

1. Rohlauge	a) Rohmaterialien	71044,40 Mk.,
	b) Arbeitslöhne	27720,— „
2. Reinigung	a) Rohmaterialien	32544,— „
	b) Arbeitslöhne	9360,— „
3. Amortisationen		12800,— „
		153468,40 Mk.

Berechnung des in den Laugen enthaltenen Zinks und der Nebenprodukte.

Die Beschickung eines Ofens beträgt für die Charge an Erz	4500 kg,
Salzzusatz 18 Prozent	810 „
Dazu kommt erfahrungsgemäss an Sauerstoffaufnahme	500 „
	5810 kg.

In 360 Arbeitstagen erhalten wir in vier Öfen

$5810 \times 4 \times 360 \times \frac{24}{22}$ kg Röstgut = rund . . . 9127000 „

Setzt man ein Ausbringen von 7,5 Prozent wasserlöslichen Zinks aus dem Röstgut und einen Verlust von 5 Prozent dieses Ausbringens bei der Reinigung voraus, so stellt sich die jährliche Produktion in den Reinlaugen auf

$$9127000 \times 0{,}075 \times 0{,}95 = \text{rund } 650000 \text{ kg Zink.}$$

Als Nebenprodukte fallen Glaubersalz ($Na_2 SO_4$ + 10 aq) und Eisenerz mit 56 Prozent *Fe* (Rückstand). Der Gewinn an Glaubersalz beträgt 50 kg, derjenige an Eisenerz 80 kg für 100 kg verarbeitete Abbrände.

Die Menge der jährlich zur Extraktion kommenden

Abbrände beträgt $4500 \times 4 \times 360 \times \frac{24}{22}$ = rund 7069000 kg.

Es fallen also an Glaubersalz 3530000 kg, an Eisenerz 5650000 kg. Beides sind Verkaufsprodukte.

3530000 kg Glaubersalz à 100 Mk. für $^0/_{000}$ kg	35300,— Mk.,
5650000 „ Eisenerz à 80 Mk. für $^0/_{000}$ kg . .	45200,— „
	80500,— Mk.

Den jährlichen Ausgaben von 153468,40 Mk. für Laugengewinnung stehen an jährlichen Einnahmen für Nebenprodukte 80500,— Mk. gegenüber, so dass nur der Rest von 72968,40 Mk. zu Lasten des Zinks fällt. Im vorliegenden Falle bei einer Produktion von 650000 kg Zink stellen sich die Unkosten auf 112,30 Mk. für 1000 kg Zink in Form reiner, elektrolysenfertiger Chlorzinklauge.

Elektrolyse und Chlorkalkfabrikation.

I. Berechnung des Kraftbedarfs.

650000 kg Zink bedürfen bei einer Stromausbeute von 95 Prozent (tatsächlich ist dieselbe höher, mit bis über 97 Prozent festgestellt worden), eine Strommenge von

$$\frac{650000 \times 1000}{0{,}95 \times 1{,}21} = \text{rund } 565500000 \text{ Ampère-Stunden.}$$

Die zeitlich aufzuwendende Stromstärke beträgt

$$\frac{650000 \times 1000}{0{,}95 \times 1{,}21 \times 360 \times 24} = \text{rund } 65450 \text{ Ampère.}$$

Rechnet man die wirksame Oberfläche eines Bades auf 10 qm und die erforderliche Stromdichte auf 150 Amp/qm (meines Erachtens kann man zweckmässig sogar auf 200 Amp/qm gehen), so sind 44 Bäder in ständigem Betrieb zu erhalten; sieht man noch sechs Bäder als Reserve vor, so beansprucht die Anlage 50 elektrolytische Bäder.

Die Spannung am Bad bei 150 Ampère Stromdichte auf den Quadratmeter sei mit 4 Volt in Rechnung gezogen (de facto wird sie 3,8 Volt kaum überschreiten). Demgemäss berechnet sich die von den Kraftquellen in 360 Arbeitstagen zu leistende nutzbare Arbeit nach der Gleichung:

$$A = \frac{565500000 \times 4}{0{,}90 \times 736} = \text{rund } 3415000 \text{ Pferdekraftstunden.}$$

Dabei ist angenommen, dass die Dynamomaschinen mit 90 Prozent Nutzeffekt arbeiten. Für Licht- und Kraftübertragung seien ausserdem 30 Pferdekräfte notwendig, also im Jahr

$$30 \times 24 \times 360 = \text{rund } 260000 \text{ Pferdekraftstunden.}$$

(Da die dafür bestimmte Maschine am Tage für Kraftübertragung und nachts hauptsächlich für Lichterzeugung verwendet werden kann, so genügt der Kraftaufwand von 30 Pferdekräften vollständig.) Insgesamt sind also 3675000 Pferdekraftstunden zu leisten.

Eine gut eingerichtete Kessel- und Maschinenanlage muss die nutzbare Pferdekraftstunde unter alleiniger Anrechnung des Kohlenverbrauches gut mit 2 bis 2,5 Pfg. liefern können. Die Pferdekraftstunde mit 2,5 Pfg. in Rechnung gezogen, ergibt einen Kostenaufwand von:

$K = 3675000 \times 0{,}025$ . . . . 91875,— Mk.

Die Maschinenanlage berechnet sich aus der Gleichung:

$$M = \frac{3675000}{360 \times 24} = \text{rund } 426 \text{ Pferdekräfte.}$$

II. Berechnung der Rohmaterialien.

1. Eine jährliche Produktion von 650 Tonnen Zink entspricht einer solchen von 710 Tonnen Chlor. Dieselben gebrauchen erfahrungsgemäss zu ihrer Umwandlung in Chlorkalk

$$710 \times \frac{3}{2} = 1065 \text{ Tonnen gelöschten Kalk}$$

und liefern 1775 Tonnen Chlorkalk.

1065 Tonnen Kalk à 20 Mk. für $^0/_{00}$ kg . . . . 21300,— Mk.,

2. Für Fässer, Papier, Paketkosten sind 2 Mk. pro $^0/_0$ kg Chlorkalk in Rechnung zu stellen, das ergibt 35500,— „

3. Kohlen: Es sind jährlich 650 Tonnen Elektrolytzink umzuschmelzen. Der Kohlenverbrauch beträgt 8 Prozent vom Gewicht des Zinkeinsatzes, der Schmelzverlust 2 Prozent. Man gebraucht also 52 Tonnen Kohlen à 20 Mk. . . . . . . 1040,— „ und erhält 637 Tonnen Feinzink und 13 Tonnen Gekrätz.

4. Der Verbrauch an Salzsäure stellt sich auf 0,03 bis 0,05 g HCl für die Ampère-Stunde. Bei 565500000 Ampère-Stunden im Jahr resultiert ein Verbrauch von

$$\frac{565500000 \times 0{,}05}{1000} = 28275 \text{ kg } HCl,$$

die rund 90000 kg Salzsäure von 20 Grad Bé. entsprechen.

90000 kg Salzsäure (arsenfrei) à 10 Mk. für $^0/_0$ kg 9000,— Mk.

III. Einzel-Aufstellungen.

1. Anlagelagekosten.

A) Immobilien.

1.	Gebäude für Elektrolyse mit Halle für Chlorkalkfabrikation und Lagerräumen	70000,— Mk.,
2.	Kessel- und Maschinenhaus	15000,— „
3.	Schornstein und Fundament	5000,— „
		90000,— Mk.

B) Mobilien.

1.	Dampfkessel mit Armaturen[1])	23000,— Mk.,
2.	Einmauerung und Fundament der Kessel	3500,— „
3.	Speisepumpen und Injektoren	1500,— „
4.	Eine dreifach Expansionsmaschine mit Kondensation, inklusive Montage, 450 Pferdekräfte Nutzleistung	66000,— „
5.	Fundament der Dampfmaschine	5000,— „
6.	Rohrleitungen	5500,— „
7.	Speisewasserreinigung	3600,— „
8.	Transmissionen	15000,— „
9.	Zwei Dynamomaschinen, á 1500 Ampère, 100 Volt	36000,— „
10.	Eine Dynamomaschine für Kraft und Licht (30 Pferdekräfte)	5000,— „
11.	Stromleitungen, Schaltbrett, Messinstrumente	8000,— „
12.	Kalkmüllerei	1000,— „
13.	Schmiede-Einrichtung	3000,— „
14.	Schreinerei-Einrichtung	2000,— „
15.	Vier Chlorkalkkammern mit Zubehör	50000,— „
16.	50 Bäder komplett, mit zugehörigen Anoden, Kathoden, Antrieb, Stromleitung à 850,— Mk. (nach einer speziellen Aufstellung)	42500,— „
17.	Laufkran, Aufzug und sonstige Hebevorrichtungen	3000,— „
18.	Pumpen, Rührwerke, Reservoire	12000,— „
19.	Zinkschmelzofen	4000,— „
20.	Laboratoriums-Einrichtung	4000,— „
21.	Sonstiges	26400,— „
		320000,— Mk.

1) Vergl. Eberle, Kosten der Krafterzeugung.

2. Betriebskosten.

A) Kosten für Rohmaterialien.

1. Für Kohlen zur Krafterzeugung (Siehe S. 216) .	91875,— Mk.,
2. Kohlen zum Umschmelzen des Zinks	1040,— „
3. 1065 Tonnen Kalk	21300,— „
4. Fässer u. s. w.	35500,— „
5. 90000 kg Salzsäure 20 Grad Bé.	9000,— „
6. Schmier-, Putz- und Dichtungsmaterial . . .	3000,— „
7. 650 Tonnen Zink aus der Laugerei	72968,40 „
8. Reparaturkosten (1,5 Prozent der Mobilien und Immobilien)	6150,— „
	240833,40 Mk.

B) Ausgaben für Arbeitslöhne.

1. Drei Vorarbeiter à 3,50 Mk.	10,50 Mk.,
2. Zwei Maschinisten à 3,50 Mk.	7,— „
3. Zwei Heizer à 3 Mk.	6,— „
4. Zwei Arbeiter zum Bedienen der Transmissionen à 2,75 Mk.	5,50 „
5. Zehn Arbeiter im Bäderraum zum Bedienen der Bäder, zur Montage und Demontage der Kathodengarnituren u. s. w. (die Arbeiter für die Montage neuer Bäder sind oben unter Bäder enthalten) à 3 Mk.	30,— „
6. Ein Bleilöter	6,— „
7. Zwei Schreiner, ein Maurer, ein Schlosser, zwei Schmiede à 3,50 Mk.	21,— „
8. Zwei Laboratoriumsgehilfen à 2 Mk.	4,— „
9. Drei Arbeiter für Kalkmüllerei und an den Kammern à 3 Mk.	9,— „
10. Fünf Arbeiter zum Verladen und Transportieren der kommenden und gehenden Güter à 2,75 Mk.	13,75 „
	112,75 Mk.
In 360 Arbeitstagen sind an Löhnen erforderlich 112,75 × 360	40590,— „

C) Amortisationen.

1. Immobilien (90000 Mk.) 3 Prozent	2700,— Mk.,
2. Chlorkalkkammern (50000 Mk.) 12,5 Prozent . .	6250,— „
3. Bäder (42500 Mk.) 50 Prozent	21250,— „
4. Laboratorium (4000 Mk.) 30 Prozent	1200,— „
5. Alles Sonstige (223500 Mk.) 10 Prozent . . .	22350,— „
	53750,— Mk.

D) Zusammenstellung der jährlichen Unkosten.

1. Rohmaterialien	240833,40 Mk.,
2. Arbeitslöhne	40590,— „
3. Amortisationen	53750,— „
	335173,40 Mk.

Diesen jährlichen Ausgaben von 335173,40 Mk. stehen gegenüber die Einnahmen für Zink, Chlorkalk, Gekrätz.

E) Zusammenstellung der Einnahmen für Chlorkalk und Gekrätz.

1. 1775 Tonnen Chlorkalk à 120 Mk.	213000,— Mk.,
2. 13 Tonnen Gekrätz à 200 Mk.	2600,— „
	215600,— Mk.

Zu Lasten des Zinks fallen somit an Betriebsunkosten 119573,40 Mk. Weiter sind noch in Rechnung zu stellen Verzinsung des Anlage-Kapitals, Gehälter, Generalunkosten.

F) Zusammenstellung des Anlagekapitals.

1. Rösterei	a) Immobilien mit Fabrikgrundstück für die ganze Anlage	100000,— Mk.,
	b) Mobilien	110000,— „
2. Elektrolyse	a) Immobilien	90000,— „
	b) Mobilien	320000,— „
		620000,— Mk.

Das Anlagekapital von 620000 Mk. soll mit 5 Prozent verzinst werden, was einen jährlichem Zinsaufwand von 31000 Mk. entspricht. Für Gehälter seien 16000 Mk. und für allgemeine Unkosten 3426,60 Mk. ausgesetzt. Es fallen dann insgesamt zu Lasten des Zinks:

1. Betriebsunkosten	119573,40 Mk.,
2. Zinsen	31000,— „
3. Gehälter	16000,— „
4. Generalunkosten	3426,60 „
	170000,— Mk.

Nach dieser Aufstellung berechnen sich die Selbstkosten für die Tonne Zink auf knapp 267 Mk. Da das Zink allerbester Qualität ist, so kann man wohl mit Sicherheit auch in ungünstigen Zeiten auf einen Verkaufspreis von 350 Mk. rechnen. Es würde dies einen Reingewinn von 52950 Mk. auf 620000 Mk. Anlagekapital ausser der schon eingerechneten Verzinsung von 5 Prozent bedeuten.

Man kann dieses Resultat gewiss nicht als ungünstig bezeichnen, Nicht berücksichtigt sind allerdings bei dieser Aufstellung die staat-

lichen und gemeindlichen Abgaben, die Beiträge zu Kranken-, Invaliden- und anderen Kassen, Patentkosten u. s. w., doch ist nicht anzunehmen, dass diese Unkosten das gewonnene Resultat wesentlich beeinträchtigen können. Dagegen lässt sich das Resultat wesentlich verbessern durch eine Abänderung der Betriebsverhältnisse nach drei Seiten hin, und zwar:

1. Durch die Verarbeitung eines reicheren Rohmateriales.

2. Durch Benutzung einer billigen Wasserkraft an Stelle der Dampfkraft.

3. Durch Vergrösserung der ganzen Anlage überhaupt.

Die obige Kostenberechnung ist ausgeführt unter der Annahme, dass das Röstgut 7,5 Prozent wasserlösliches Zink enthält. Mag auch ein Teil der auf den Halden lagernden Abbrände nur diesen Zinkgehalt aufweisen, so entspricht derselbe nach meinen Erfahrungen doch keineswegs dem Durchschnittsgehalt. Es macht keine Schwierigkeiten, sich Abbrände, die reicher an Zink sind, in genügender Menge zu beschaffen. In Fürfurt arbeitete man beispielsweise meist mit einem Material, das 8,5 bis 9 Prozent wasserlösliches Zink hatte, mitunter stieg dieser Gehalt über 10 Prozent. Es ist selbstverständlich, dass dieser Umstand auf die Rentabilität des Verfahrens in günstiger Weise einwirken muss. Die Anlage- und Betriebskosten werden ja in manchen Punkten eine gewisse Erhöhung erfahren, aber keineswegs in allen Punkten, und auch dort, wo Erhöhungen in den Kosten eintreten müssen, stehen diese voraussichtlich nicht im Verhältniss zu dem resultierenden grösseren Gewinn. Die Anlagekosten für Grundstück, Fabrikgebäude, Röstöfen u. s. w. bleiben dieselben, während der Materialverbrauch und die Arbeitslöhne eine Steigerung erleiden. Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen ist der folgende Kostenanschlag aufgestellt.

Kostenanschlag
für dieselbe Anlage wie oben, aber unter Verwendung eines Röstgutes mit 8,5 Prozent wasserlöslichem Zink.

Rösterei und Laugerei.

I. Anlagekosten.

A) Immobilien mit Fabrikgrundstück für die ganze Anlage	100 000,— Mk..
B) Mobilien	110 000,— „
	210 000,— Mk.

II. Betriebskosten.

A) Herstellung der Rohlauge.

a) Ausgaben für Rohmaterialien.

1. Kiesabbrände 18000 kg	76,50 Mk.,
2. 20,4 Prozent Salzzusatz = 3672 kg	36,70 „
3. Steinkohlen 3600 kg	72,— „
	185,20 Mk.
In 360 Arbeitstagen = $185{,}20 \times 360 \times \frac{24}{22}$ . . .	72733,10 „

b. Ausgaben für Arbeitslöhne.

1. 16 Röster à 3 Mk.	48,— Mk.,
2. Zwei Vorarbeiter à 3,50 Mk.	7,— „
3. Fünf Arbeiter in Laugerei à 2,75 Mk.	13,75 „
4. Vier Arbeiter in Müllerei à 2,75 Mk.	11,— „
	79,75 Mk.
In 360 Arbeitstagen = 360 × 79,75	28710,— „

B) Reinigung der Rohlauge.

a) Ausgaben für Rohmaterialien.

1a) Steinkohlen für 40 Pferdekräfte 2400 kg, 1b) „ für Dampferzeugung zum Anwärmen von Laugen u. s. w. 300 kg, zusammen 2700 kg	54,— Mk.,
2) Chlorkalk = $120 \times \frac{8{,}5}{7{,}5}$ = rund 140 kg . . .	16,80 „
3) Zinkstaub = $30 \times \frac{8.5}{7{,}5}$ = rund 35 kg	10,50 „
4. Verschleiss an Filtertüchern	5,— „
5. Schmiermaterial u. s. w.	11,50 „
	97,80 Mk.
In 360 Arbeitstagen 360 × 97,80 Mk.	35208,— „

b) Ausgaben für Arbeitslöhne.

1. 5 Arbeiter à 3 Mk.	15,— Mk.,
1. Vier jugendliche Arbeiter à 1,75 Mk.	7,— „
3. Zwei Maschinisten à 3,50 Mk.	7,— „
	29,— Mk.
In 360 Arbeitstagen = 360 × 29	10440,— „

III. Amortisationen.

1. Immobilien ohne Fabrikgrundstück (60000 Mk.)	1800,—	Mk.,
2. Mobilien (110000 Mk.)	11000,—	„
	12800,—	Mk.

Zusammenstellung der jährlichen Unkosten für Laugenerzeugung.

1. Rohlauge	a) Rohmaterialien	72733,10	Mk.,
	b) Arbeitslöhne	28710,—	„
2. Reinigung	a) Rohmaterialien	35208,—	„
	b) Arbeitslöhne	10440,—	„
3. Amortisationen		12800,—	„
		159891,10	Mk.

Berechnung des in den Laugen enthaltenen Zinks und der Nebenprodukte.

Die Menge des jährlich zu erzielenden Röstgutes wird sich etwas erhöhen entsprechend dem grösseren Salzzusatz und anderseits vielleicht etwas vermindern, entsprechend der zu erwartenden geringeren Sauerstoffaufnahme. Man wird sie also ohne grossen Fehler unverändert mit 9127000 kg in Rechnung stellen können. Der Gewinn an Zink in den Reinlaugen stellt sich dagegen jetzt auf

$$9127000 \times 0{,}085 \times 0{,}95 = \text{rund } 737000 \text{ kg.}$$

Der Gewinn an Glaubersalz wird etwas steigen, dafür aber wahrscheinlich die Menge des Laugereirückstandes (Eisenerz) etwas zurückgehen. Da beide im Preis ungefähr gleichwertig sind, so ist auch hier von einer Änderung abzusehen, und wir erhalten wie oben an Nebenprodukten 80500 Mk.

Mithin fallen zu Lasten des Zinks in den Laugen 79391,10 Mk. oder es stellen sich die Selbstkosten für $^0/_{00}$ kg Zink auf rund 107,70 Mk. gegen 112,30 Mk. im vorigen Anschlag.

Elektrolyse und Chlorkalkfabrikation.

I. Berechnung des Kraftbedarfes.

737000 kg Zink bedürfen bei 95 Prozent Stromausbeute zu ihrer Abscheidung rund 641150000 Ampère-Stunden. Die zeitlich anzuwendende Strommenge beträgt $\frac{641150000}{360 \times 24}$ = rund 74210 Ampère. Arbeitet man mit 150 Amp/qm, so sind 50 Bäder in fortwährendem Betrieb zu erhalten, ausserdem sollen fünf Bäder als Reserve vorhanden sein.

Bei 4 Volt Klemmenspannung am Bad berechnet sich der Arbeitsverbrauch der Elektrolyse auf

$$A = \frac{641150000 \times 4}{0{,}90 \times 736} = 3872000 \text{ Pferdekraftstunden.}$$

Für Kraftübertragung und Licht seien ausserdem 35 Pferdekräfte vorgesehen, was in 360 Arbeitstagen $35 \times 360 \times 24 = 302400$ Pferdekraftstunden entspricht. Im ganzen sind also jährlich 4174400 nutzbare Pferdekraftstunden zu leisten, welche eine Ausgabe für Kohlen von 104360 Mk. bedingen. Die Maschinenanlage stellt sich auf 484 nutzbare Pferdekräfte.

II. Berechnung der Rohmaterialien.

1. Eine jährliche Produktion von 737000 kg Zink entspricht einer solchen von rund 805000 kg Chlor. Diese gebrauchen $805000 \times \frac{3}{2}$ $= 1207500$ kg Kalk zur Herstellung von 2012500 kg Chlorkalk.
   1207,5 Tonnen Kalk à 20 Mk. . . . . . . 24150,— Mk.,
2. Für Fässer u. s. w. 20 Mk. pro $^0/_{00}$ kg Chlorkalk 40250,— „
3. Kohlen zum Umschmelzen $737000 \times 0{,}08$ $= 58960$ kg à 200 Mk. für $^0/_{000}$ kg . . . . 1179,20 „
   Bei 2 Prozent Schmelzverlust erhält man 722260 kg Feinzink und 14740 kg Gekrätz.
4. Für Salzsäure stellt sich der Verbrauch auf $641150000 \times 0{,}05$ g $= 32057{,}5$ kg HCl oder rund 100000 kg Salzsäure von 20 Grad Bé.
   100000 kg Salzsäure à 10 Mk. pro $^0/_0$ kg . . 10000,— „

III. Einzelaufstellungen.

1. Anlagekosten.

A) Immobilien.

Fabrikgebäude mit Kesselhaus und Schornstein . . 90000,— Mk.,

B) Mobilien.

1. Dampfkessel mit Armaturen[1]) . . . . 25000,— „
2. Einmauerung und Fundament der Kessel . . 3500,— „
3. Speisepumpen und Injektoren . . . . 1500,— „
4. Eine dreifach Expansionsmaschine mit Kondensation, inklusive Montage, 500 Pferdekräfte Nutzleistung . . . . 70000,— „

100000,— Mk.

---

1) Vergl. Eberle, „Kosten der Krafterzeugung".

	Übertrag:	100000,— Mk.,
5.	Fundament der Dampfmaschine	5500,— „
6.	Rohrleitungen	5500,— „
7.	Speisewasserreinigung	3600,— „
8.	Transmissionen	16000,— „
9.	Zwei Dynamomaschinen à 1500 Ampère 120 Volt	40000,— „
10.	Eine Dynamomaschine für Kraft und Licht 35 Pferdekräfte	5000,— „
11.	Stromleitungen, Schaltbrett, Messinstrumente	8000,— „
12.	Kalkmüllerei	1200,— „
13.	Schmiede-Einrichtung	3500,— „
14.	Schreinerei-Einrichtung	2500,— „
15.	Vier Chlorkalkkammern mit Zubehör	60000,— „
16.	55 Bäder, komplett à 850 Mk.	46750,— „
17.	Laufkran u. s. w.	3000,— „
18.	Pumpen u. s. w.	13500,— „
19.	Zinkschmelzofen	4000,— „
20.	Laboratorium	5000,— „
21.	Sonstiges	36950,— „
		360000,— Mk.

2. Betriebskosten.

A) Kosten für Rohmaterialien.

1.	Kohlen zur Krafterzeugung	104360,— Mk.,
2.	„ zum Umschmelzen des Zinks	1179,20 „
3.	1207,5 Tonnen Kalk	24150,— „
4.	Fässer u. s. w.	40250,— „
5.	Salzsäure	10000,— „
6.	Schmiermaterial u. s. w.	3600,— „
7.	737000 kg Zink aus Laugerei	79391,10 „
8.	Reparaturen 1,5 Prozent der Immobilien und Mobilien	6750,— „
		269680,30 Mk.

B) Ausgaben für Arbeitslöhne.

1.—10.	wie im ersten Kostenanschlag	112,75 Mk.,
11.	Sechs Arbeiter ausserdem	18,— „
		130,75 Mk.

In 360 Arbeitstagen 130,75 × 360 . . . . 44910,— „

C) Amortisationen.

1. Immobilien (90000 Mk.) 3 Prozent	2700,— Mk.,
2. Chlorkalkkammern (60000 Mk.) 12,5 Prozent .	7500,— „
3. 55 Bäder (46750 Mk.) 50 Prozent	23375,— „
4. Laboratorium (5000 Mk.) 30 Prozent	1500,— „
5. Alles Sonstige (248250 Mk.) 10 Prozent . . .	24825,— „
	59900,— „

D) Zusammenstellung der jährlichen Unkosten.

1. Rohmaterialien	269680,30 Mk.
2. Arbeitslöhne	47070,— „
3. Amortisationen	59900,— „
	375650,30 Mk.

E) Zusammenstellung der Einnahmen an Chlorkalk und Gekrätz.

1. 2012,5 Tonnen Chlorkalk à 120 Mk.	241500,— Mk.,
2. 14,74 Tonnen Gekrätz à 200 Mk.	2948,— „
	244448,— Mk.
Zu Lasten des Zinks fallen somit an Betriebskosten	132202,30 „

F) Zusammenstellung der Anlagekapitals.

1. Rösterei	a) Immobilien mit Fabrikgrundstück	100000,— Mk.,
	b) Mobilien	110000,— „
2. Elektrolyse	a) Immobilien	90000,— „
	b) Mobilien	360000.— „
		660000,— Mk.

Dieses Kapital mit 5 Prozent verzinst, ergibt an jährlichen Zinsen 33000 Mk. Es fallen also insgesamt zu Lasten des Zink

1. Betriebsunkosten	132202,30 Mk.,
2. Zinsen	33000,— „
3. Gehälter	16000,— „
4. Allgemeine Unkosten	3797,70 „
	185000 Mk.

Die Selbstkosten für 722260 kg Feinzink stellen sich auf 185000 Mk. oder für $^0/_{00}$ kg auf reichlich 256 Mk. Bei einem Verkaufspreis von 350 Mk. für $^0/_{00}$ kg wird ausser der schon eingerechneten Verzinsung von 5 Prozent noch ein Gewinn von 67791 Mk. erzielt.

Benutzung von Wasserkraft.

Die ungeheuren Mengen von Energie, welche uns die Natur in den vom Berg zum Tal fliessenden Tagewässern zur Verfügung

tellt, sind erst in neuerer Zeit Gegenstand eines regeren Interesses seitens der Technik geworden. Wenn schon von jeher Mahl- und Schneidemühlen, vielleicht auch kleinere Fabrikanlagen sich mit Vorliebe an Bächen und kleineren Flüssen ansiedelten und das fliessende Wasser als treibende Kraft für ihre Maschinen in Anspruch nahmen, so kann man das keine Ausnutzung der Wasserkräfte in technischem Sinne nennen. Die ausgenutzte Kraftmenge steht zu der wirklich vorhandenen in keinem Verhältnis. Derartige Anlagen begnügten sich meist mit derjenigen Energie, die ihnen die Natur im betreffenden Falle gewissermassen gutwillig auslieferte, die sie ohne besondere wasserbauliche Vorrichtungen dem fliessenden Wasser entziehen konnten. Welches die Ursachen der Vernachlässigung der Wasserkräfte gewesen sind, mag hier unerörtert bleiben, jedenfalls drängt in neuerer Zeit der steigende Bedarf an Kraft neben den hohen Kohlenpreisen die einzelnen Industriezweige dazu, sich eine billige Energiequelle zu verschaffen, und diese ist naturgemäss in der Wasserkraft — scilicet unter zielbewusster und systematischer Nutzbarmachung derselben — gegeben.

Man hat der Wasserkraftausnutzung zum Nachteil angerechnet, dass sie örtlich an den Lauf des kraftgebenden Wassers gebunden sei, an Stellen, die vielleicht eben genügend Platz zur Errichtung der Kraftanlage selbst bieten mögen, aber nicht auch für solche, die nun diese Kraft verwerten sollen, nicht für ausgedehnte, industrielle Anlagen; man hat ihr zum Vorwurf gemacht, dass sie den Interessen der Landwirtschaft, der allgemeinen Volkswirtschaft hindernd entgegenstehe. Ich möchte behaupten, dass das Gegenteil der Fall ist. Ist nicht auch die Krafterzeugung durch Dampf lokalisiert, indem sie sich auf Gebiete in der Nähe von Kohlenrevieren beschränken muss, wenn sie billig arbeiten will, oder indem sie auf das Vorhandensein leistungsfähiger Verkehrsmittel angewiesen ist, um an Transportkosten zu sparen? Wenn so die Wasserkraftausnutzung der Dampfkrafterzeugung gegenüber nicht wesentlich im Nachteil ist, so kann sie, wie diese, unter Mithilfe der Elektrizität auf weite Entfernungen transportiert werden, um dann an Ort und Stelle in beliebiger Weise zur Arbeit herangezogen zu werden.

Der zweite Vorwurf, dass die Wasserkraftausnutzung die Interessen der Landwirtschaft benachteilige, hat ebenfalls keine Berechtigung, vielmehr wird es sehr oft möglich sein, durch Errichtung von Wasserkraftanlagen die Interessen der Landwirtschaft sowie diejenigen der allgemeinen Volkswirtschaft zu fördern, nur muss in sachverständiger Weise vorgegangen werden und bei Niedrigwasser nicht von beiden

Seiten Anspruch auf dasselbe gemacht werden, sondern beide Parteien müssen das überflüssige Wasser in richtiger Weise auszunutzen suchen.

Die elektrochemische Industrie, in unserem Falle die Chlorzinkelektrolyse, ist meistenteils darauf angewiesen, ihre Hauptbetriebe Tag und Nacht, Feiertag und Werktag im Gang zu erhalten. Sie muss also vor allen Dingen eine Energiequelle zur Verfügung haben, die ihr jeder Zeit eine möglichst gleichmässige Kraftmenge zu liefern vermag. Da die Wassermengen, welche ein bestimmtes Niederschlagsgebiet abzugeben vermag, mit der Jahreszeit und den Witterungsverhältnissen ganz erheblich wechseln, so machen sich oft Regulierungen in Gestalt von Stauanlagen, Sammelbeken u. s. w. notwendig, welche in der regenreichen Zeit die Wasser zurückhalten und aufstapeln, um sie in trockenen Tagen je nach Bedarf wieder abzugeben. Es ist ersichtlich, dass von der Errichtung solcher Sammelbecken nicht nur die kraftheischende Industrie, sondern auch die Landwirtschaft und allgemeine Volkswirtschaft grossen Nutzen ziehen kann. Es sei hier nur darauf aufmerksam gemacht, dass solche Sammelbecken eine genügende und rechtzeitige Bewässerung des Geländes ermöglichen, die Schiffahrt begünstigen und vor allen Dingen die Hochwassergefahr vermindern, wenn nicht ganz beseitigen [1]).

Während in anderen Staaten, wie in Frankreich, in Norwegen, in der Schweiz, in Nordamerika u. a., die Wasserkraftgewinnung

---

1) Vergl. hierzu:

a) Intze, „Bericht über die Wasserverhältnisse Ostpreussens und deren Ausnutzung für gewerbliche Zwecke“ 1893.

b) Intze, „Gutachten bezüglich der Verbesserungen der Wasserverhältnisse der Roer“.

c) Intze, „Die Wasserverhältnisse der Wupper und deren Verbesserung durch Anlage von Talsperren im Brucher- und Bever-Tale“ 1893.

d) Intze, „Die bessere Ausnutzung der Gewässer und der Wasserkräfte“, Berlin, Julius Springer 1889.

e) Fecht, „Über die Anlage von Stauweihern in den Vogesen, namentlich über die Anlage eines Stauweihers im Alfeld“.

f) Fecht, „Über die Anlage von Stauweihern in den Vogesen, namentlich über die Anlage eines Stauweihers im oberen Fechttale“.

g) Holz, „Gutachten über die Wirtschaftlichkeit grösserer Wasserkraftwerke mit Talsperren im Oberlauf der Agger“ 1900.

h) Holz, „Untersuchungen der oberen Flussgebiete der Enz und ihrer Zuflüsse u. s. w.“

i) Saure, Staub, Seeger, „Denkschrift über wasserwirtschaftliche Projekte im Schwarzwaldgebiet“.

schon recht gute Fortschritte zu verzeichnen hat, steht Deutschland damit noch im Rückstand und beginnt, veranlasst durch die Arbeiten von Intze, Holz u. a., erst jetzt sich mehr für diese Frage zu interessieren. Zwar ist Deutschland im Verhältnis zu verschiedenen anderen Staaten auch nicht so reichlich mit Wasserkräften bedacht, immerhin harren auch hier viele Tausende von Pferdekräften des Ausbaus und der Ausnutzung. So können z. B. nach Intze[1]) in dem kohlen- und industriearmen Ostpreussen mit Leichtigkeit gegen 40000 Pferdekräfte für gewerbliche Zwecke nutzbar gemacht werden, während nach amtlichen Ermittlungen zur Zeit etwa 5600 Pferdekräfte in Wassermühlen ausgenutzt werden. Nach demselben Autor[2]) werden zur Zeit an der Wupper etwa 3000 Pferdekräfte nutzbar gemacht, durch geeignete Verbesserung der Maschinen und der wasserbaulichen Anlagen lassen sich leicht weitere 4000 Pferdekräfte gewinnen. Nach Holz[3]) lassen sich durch geeignete Regelung der Wasserverhältnisse der Enz im Schwarzwald und ihrer Zuflüsse bei einem Niederschlagsgebiet von 167 qkm reichlich 10000 Pferdekräfte nutzbar machen. Schon diese wenigen Beispiele zeigen, dass auch Deutschland über immerhin recht beträchtliche Wasserkräfte verfügt.

Was nun die Kosten der jährlichen Pferdekraftstunde anlangt, so werden diese in ziemlich weiten Grenzen schwanken können, je nachdem für die Kraftgewinnung kostspielige wasserbauliche Anlagen notwendig waren oder nicht, je nachdem die erzeugte Kraft direkt an der Gewinnungsstelle verwertet werden kann, oder aus irgend einem Grunde nach entfernten Stellen transportiert werden muss, je nachdem man mit vollem Betrieb tags und nachts arbeitet oder den Betrieb für die Nacht und für die Feiertage aussetzt. Im letzteren Falle stellen sich die Anlagekosten für die Wasserbauten relativ höher.

Mögen sich hier je nach den Umständen namhafte Preisschwankungen geltend machen, so kann man doch auch bei ungünstigen Verhältnissen fast mit Sicherheit darauf rechnen, dass die Wasserkraft sich billiger stellt als die Dampfkraft.

Intze berechnet in seinem Gutachten über die Verbesserung der Wasserverhältnisse der Roer die Kosten des Pferdekraftjahres à 3000 Pferdekraftstunden an den einzelnen Talsperren mit 10 bis 37 Mk., in dem Gutachten über Verbesserung der Wasserverhältnisse an der Wupper stellt sich nach ihm das Pferdekraftjahr auf 80 Mk.,

1) Intze, „Bericht über die Wasserverhältnisse in Ostpreussen".

2) Intze, „Die Wasserverhältnisse der Wupper u. s. w."

3) Holz, „Untersuchung der oberen Flussgebiete der Enz und ihrer Zuflüsse u. s. w."

so dass sich in diesem ungünstigsten Falle die Pferdekraftstunde auf 2,67 Pfg. stellt. Bei ununterbrochenem Betrieb mit 8640 jährlichen Pferdekraftstunden werden sich diese Kosten aus schon angegebenen Gründen etwas ermässigen. Aber selbst, wenn wir von diesem letzten Vorteil absehen, so ist auch hier die Wasserkraft noch billiger als die in vorstehenden Kostenanschlägen benutzte Dampfkraft mit 2,5 Pfg. für die Pferdekraftstunde. In den 2,67 Pfg. sind alle Ausgaben für Verzinsung und Amortisation des Grundstückes, der wasserbaulichen Anlagen sowie die sämtlichen Betriebskosten enthalten, während im anderen Falle die 2,5 Pfg. nur die Ausgaben für die Kohlen repräsentieren. Dabei ist noch ein Umstand nicht zu vergessen. Die wasserbaulichen Anlagen, wie Talsperren, Kanäle u. s. w., sind als Dauerwerke aufzufassen, die nach ihrer Amortisation wenig Aufwand mehr erfordern. In seinem Bericht über die Wasserverhältnisse der Gebirgsflüsse Schlesiens im Bober- und Queiss-Gebiet, sowie im Gebiete der Glatzer Neisse schreibt Intze wörtlich:

„Der grosse Nutzen, den eine bessere Ausnutzung der Wasserkräfte für die Zukunft zu bieten im stande ist, liegt darin, dass nach der Tilgung der Anlagekosten die Betriebskosten sich ausserordentlich ermässigen und etwa auf ein Zehntel der während der Tilgung und Verzinsung zu deckenden Kosten herabsinken. Kommt dann noch eine ausgedehnte Ausnutzung des Wassers (für andere als wie für Kraftzwecke) hinzu, und verteilen sich daher diese Lasten auf eine grössere Nutzleistung, so können die für die Nutzkraft demnächst zu tragenden Kosten auf ein Zwanzigstel und unter Umständen auf ein Fünfzigstel der zunächst zu tragenden Kosten herabsinken."

Bringen wir nun bei unseren Betrieben als Kraftquelle eine konstante Wasserkraft in Anwendung, und zwar unter Voraussetzung sehr ungünstiger Verhältnisse mit 80 Mk. für 3000 Pferdekraftstunden, so kommen wir zu folgenden Abänderungen:

In der Rösterei und Laugerei kommen ganz in Wegfall, resp. erfahren eine entsprechende Ermässigung die Kessel- und Maschinenanlage für 40 nutzbare Pferdekräfte. Dafür werden eine Anzahl Elektromotoren installiert, welche von der Zentrale gespeist werden. Die Ausgaben für Kohlen zur Krafterzeugung fallen weg, für Laugenerwärmung ist ein kleiner Niederdruckkessel vorzusehen. Die übrigen Anlage- und Betriebskosten werden durch Einführung der Wasserkraft sicherlich nicht erhöht.

In der Elektrolyse kommt die Kraft- und Dampfmaschinenanlage ganz in Wegfall, damit auch die Verzinsung und Amortisation

des dafür aufgewendeten Kapitals. An Stelle der Kessel- und Dampfmaschinenanlage tritt eine Wasserkraftanlage mit Sammelbecken, Turbinen u. s. w. Die jährlichen Unkosten, welche die Wasserkraftanlage erfordert, kümmern uns nicht, da sie sämtlich, bis auf Putz- und Schmiermaterial, in die Kostenberechnung für das Pferdekraftjahr einbezogen sind.

Entsprechend unsern früheren Aufstellungen unterscheiden wir auch hier zwei Fälle, indem wir einmal 7,5 Prozent und zum anderen 8,5 Prozent wasserlösliches Zink im Röstgut voraussetzen.

Kostenanschlag für Bau- und Betrieb einer Anlage für elektrolytische Zinkgewinnung (System Hoepfner) unter Benutzung von Wasserkraft.

Das Röstgut enthält 7,5 Prozent wasserlösliches Zink.
Jährliche Produktion:
637 Tonnen Feinzink und entsprechend Chlorkalk.

Rösterei und Laugerei.

I. Anlagekosten.

A) Immobilien.

1.—5. sollen bleiben, obwohl das Maschinen- und Kesselhaus entsprechend verkleinert werden kann	100000,— Mk.

B) Mobilien.

1. Röstöfen	30000,— Mk.
2.—6. fallen weg.	
7.—11. bleiben	59500,— „
12. Ein Elektromotor, Leistung 20 Pferdekräfte für die Kühleinrichtung	2500,— „
13. Ein Elektromotor, Leistung 15 Pferdestärken für Walzwerk	2000,— „
14. Zehn Elektromotoren, Leistung à 1 bis 1,5 Pferdekräfte für Pumpen, Rührwerke u. s. w.	3500,— „
15. Leitungen für Kraftübertragung	1000,— „
16. Ein kleiner Dampfkessel für Laugenanwärmen	1500,— „
17. Sonstiges	10000,— „
	110000,— Mk.

II. Betriebskosten.

A) Herstellung der Rohlauge.

a) Ausgaben für Rohmaterialien.

1.—3. bleiben	71044,40 Mk.

b) Ausgaben für Arbeitslöhne.

1.—4. bleiben	27720,— Mk.

B) Reinigung der Rohlaugen.

a) Ausgaben für Rohmaterialien in 24 Stunden.

1a) 24 × 40 Pferdekraftstunden à $2^2/_8$ Pfg.	25,60 Mk.,
1b) 250 kg Steinkohlen zum Anwärmen der Laugen	5,— "
2.—5. bleiben	37,40 "
	68,— Mk.
In 360 Arbeitstagen stellt sich demnach der Verbrauch auf 360 × 68	24480,— "

b) Ausgaben für Arbeitslöhne in 24 Stunden.

1. u. 2. bleiben	19,— Mk.,
3. Ein Heizer, der zugleich die Motoren beaufsichtigt	3,— "
	22,— Mk.
In 360 Arbeitstagen 360 × 22	7920,— "

III. Amortisationen.

1. u. 2. bleiben	12800,— Mk.

Zusammenstellung der jährlichen Ausgaben für Laugengewinnung.

1. Rohlauge	a) Rohmaterialien	71044,40 Mk.,
	b) Arbeiteitslöhne	27720,— "
2. Reinigung	a) Rohmaterialien	24480,— "
	b) Arbeitslöhne	7920,— "
3. Abschreibungen		12800,— "
		143964,40 Mk.

Die jährlichen Einnahmen für Glaubersalz und Eisenerz bleiben mit 80500 Mk. die früheren, so dass auf die Herstellung der Reinlaugen an Unkosten 63464,40 Mk. entfallen.

Elektrolyse und Chlorkalkfabrikation.

1. Anlagekosten.

A) Immobilien.

Gebäude für Elektrolyse mit Halle für Chlorkalkfabrikation	70000,— Mk.

B) Mobilien.

1.—7. fällt weg und wird durch eine Turbinenanlage ersetzt, deren Anlage und Betriebskosten in den Kosten für die Pferdekraftstunde enthalten sind.

8. Transmissionen	15000,—	Mk.,
9. Zwei Dynamomaschinen 1500 Ampère 100 Volt	36000,—	„
10. Eine Dynamomaschine für Kraft und Licht 70 Pferdekräfte	7000,—	„
11.—20. bleiben	129500,—	„
21. Zehn Elektromotoren mit Leitung und Montage	7500,—	„
22. Sonstiges	35000,—	„
	230000,—	Mk.

2. Betriebskosten.

A) Kosten für Rohmaterialien.

1. 3675000 Pferdekraftstunden à $2^2/_3$ Pfg.	98000,—	Mk.,
2.—5. bleiben	66840,—	„
6. Schmier-, Putz- und Dichtungsmaterial	1500,—	„
7. 650 Tonnen Zink aus der Laugerei	63464,40	„
8. Reparaturen ($1^1/_2$ Prozent der Mobilien und Immobilien	4500,—	„
	234304,40	Mk.

B) Ausgaben für Arbeitslöhne.

1. Drei Vorarbeiter	10,50	Mk.,
2. Zwei Maschinisten	7,—	„
3. fällt weg.		
4.—10. bleiben	89,25	„
	106,75	Mk.
In 360 Arbeitstagen 360 × 106,75	38430,—	„

C) Amortisationen.

1. Immobilien (70000 Mk.) 3 Prozent	2100,—	Mk.,
2.—4. bleiben (cf. S. 218)	28700,—	„
5. Alles Sonstige (133500 Mk.) 10 Prozent	13350,—	„
	44150,—	Mk.

D) Zusammenstellung der jährlichen Unkosten.

1. Rohmaterialien	234304,40	Mk.,
2. Arbeitslöhne	38430,—	„
3. Amortisationen	44150,—	„
	316884,40	Mk.

Die Einnahmen für Chlorkalk und Gekrätz bleiben mit 215600 Mk. dieselben, so dass zu Lasten des Zinks fallen 101284,40 Mk.

E) Zusammenstellung des Anlagekapitals.

1. Rösterei	a) Immobilien	100000,—	Mk.
	b) Mobilien	110000,—	„
2. Elektrolyse	a) Immobilien	70000,—	„
	b) Mobilien	230000.—	„
		510000,—	Mk.

F) Zusammenstellung der auf das Zink fallenden Gesamtunkosten.

1. Betriebsunkosten	101284,40	Mk.,
2. Zinsen für 510000 Mk., 5 Prozent	25500,—	„
3. Gehälter	16000,—	„
4. Generalunkosten	3715,60	„
	146500,—	Mk.

Der Verkaufspreis des Zinks mit 350 Mk. pro $^0/_{00}$ kg angenommen, würde ausser Verzinsung und Amortisation noch ein Gewinn von 76450,— Mk. auf 510000 Mk. Anlagekapital fallen. Dieses Resultat ist gewiss ein recht günstiges, doch darf man dabei nicht vergessen, dass die obigen 510000 Mk. nur das Anlagekapital für die eigentliche Fabrik repräsentieren. Die Anlagekosten der wasserbaulichen Einrichtungen werden dem für die eigentliche Fabrik kaum nachstehen, sie in vielen Fällen sogar überwiegen. Ihre Verzinsung und Abschreibung ist in der Bezahlung für die Pferdekraftstunde mit einbezogen, aber an dem schliesslichen Reingewinn werden sie in gleicher Weise Teil zu nehmen haben wie die Anlagekosten für die Fabrik selbst.

Kostenanschlag für dieselbe Anlage wie oben, aber unter Verwendung eines Röstgutes mit 8,5 Prozent wasserlöslichem Zink.

Rösterei und Laugerei.

I. Anlagekosten.

A) Immobilien mit Fabrikgrundstück	100000,—	Mk.,
B) Mobilien	110000,—	„
	210000,—	Mk.

II. Betriebskosten.

A) Herstellung der Rohlauge.

a) Ausgaben für Rohmaterialien.

1.—3. bleiben (cf. S. 221) . . . . 72733,10 Mk.

b) Ausgaben für Arbeitslöhne.

1.—4. bleiben (cf. S. 221) . . . . 28710,— Mk.

B. Reinigung der Rohlauge.

a) Ausgaben für Rohmaterialien in 24 Stunden.

1a) 24 × 40 Pferdekraftstunden à $2^2/_3$ Pfg. . . .	25,60 Mk.,
1b) 300 kg Steinkohlen zum Anwärmen der Laugen	6,— „
2.—5. bleiben	43,80 „
	75,40 Mk.
In 360 Arbeitstagen 360 × 75,40	27144,— „

b) Ausgaben für Arbeitslöhne in 24 Stunden.

1. u. 2. bleiben	22,— Mk.,
3. Ein Heizer	3,— „
	25,— Mk.
In 360 Arbeitstagen 360 × 25	9000,— „

III. Amortisationen.

1. u. 2. bleiben (cf. S. 222) . . . . 12800,— Mk.

Zusammenstellung der jährlichen Ausgaben für Laugengewinnung.

1. Rohlauge	a) Rohmaterialien	72733,10 Mk.,
	b) Arbeitslöhne	28710,— „
2. Reinigung	a) Rohmaterialien	27144,— „
	b) Arbeitslöhne	9000,— „
3. Amortisationen		12800,— „
		150387,— Mk.

Dagegen entfallen an Einnahmen für Nebenprodukte 80500 Mk., so dass an Unkosten auf das Zink allein 69887,10 Mk., zu rechnen sind.

Elektrolyse und Chlorkalkfabrikation.

1. Anlagekosten.

A) Immobilien.

Gebäude für Elektrolyse mit Halle für Chlorkalkfabrikation . . . . 70000,— Mk.

B) Mobilien.

1.—7. fällt weg.	
8. Transmissionen	16000,— Mk.,
9. Zwei Dynamomaschinen à 1500 Ampère 120 Volt	40000,— „
10. Eine Dynamomaschine für Kraft und Licht .	8000,— „
11.—20. bleiben	147450,— „
21. Zehn Elektromotoren mit Leitung	7500,— „
22. Sonstiges	31050,— „
	250000,— Mk.

2. Betriebskosten.

A) Kosten für Rohmaterialien.

1. 4174400 Pferdekraftstunden (cf. S. 223) à $2^2/_3$ Pfg.	111317,33 Mk.,
2.—5. bleiben (cf. S. 224)	75579,20 „
6. Schmiermaterial u. s. w.	1500,— „
7. 737000 kg Zink aus der Laugerei	69887,10 „
8. Reparaturen (1,5 Prozent der Mobilien und Immobilien	4800,— „
	263083,63 Mk.

B) Ausgaben für Arbeitslöhne.

1. Drei Vorarbeiter	10,50 Mk.,
2. Zwei Maschinisten	7,— „
3. fällt weg (cf. S. 218)	
4.—10. bleiben (cf. S. 218)	89,25 „
11. Sechs Arbeiter ausserdem (cf. S. 224)	18,— „
	124,75 Mk.
In 360 Arbeitstagen 360 × 124,75	44910,— „

C) Amortisation.

1. Immobilien (70000 Mk.) 3 Prozent	2100,— Mk.,
2.—4. bleiben (cf. S. 225 [111750 Mk.])	32375,— „
5. Alles Sonstige (cf. S. 232 [138250 Mk.]) 10 Prozent	13825,— „
	48200,— Mk.

Zusammenstellung der jährlichen Unkosten.

1. Rohmaterialien	263083,63 Mk.,
2. Arbeitslöhne	44910,— „
3. Amortisationen	48200,— „
	356193,63 Mk.

Für Chlorkalk und Gekrätz werden eingenommen (cf. S. 225) 244448 Mk., so dass von dem gewonnenen Zink an Betriebskosten 117745,63 Mk. zu tragen sind. Das Anlagekapital für die Fabrik beträgt nach obigen Zusammenstellungen 530000 Mk. Dieses Kapital mit 5 Prozent verzinst, ergibt an jährlichen Zinsen 26500 Mk. Es fallen also insgesamt zu Lasten des Zinks:

1. Betriebsunkosten	117745,63 Mk.,
2. Zinsen	26500,— „
3. Gehälter	16000,— „
4. Allgemeine Unkosten	4754,37 „
	165000,— Mk.

Die Selbstkosten für 722260 kg. Feinzink stellen sich auf 165000 Mk. Rechnet man auf einen Verkaufspreis von 350 Mk. für $^0/_{00}$ kg, so würde das einen Gewinn von 87791 auf 530000 Mk. Anlagekapital ausser der Verzinsung von 5 Prozent und Amortisation ergeben. Im übrigen gilt betreffs des Anlagekapitals das bereits auf S. 233 Gesagte.

Kostenanschlag und Amortisation eines elektrolytischen Bades (System Hoepfner).

Zu den wichtigsten, gleichzeitig aber auch zu den empfindlichen Apparaten eines elektrochemischen Betriebes gehört das Zersetzungsgefäss, das elektrolytische Bad. In ihm spielen sich die elektrochemischen Vorgänge ab, und sind seine einzelnen Bestandteile in erster Linie den Angriffen der zu zersetzenden und der neu entstehenden chemischen Körper preisgegeben. Die Anzahl der Bäder ist bei einer nur einigermassen ausgedehnten Anlage eine ganz beträchtliche, und so liegt es in der Natur der Sache, dass sowohl die grösseren oder geringeren Anlagekosten eines Bades, als auch ganz besonders die geringere oder grössere Haltbarkeit eines solchen von ganz hervorragender Bedeutung für die wirtschaftliche Seite des ganzen Betriebes werden kann.

In die vorstehenden Berechnungen sind die Bäderkosten nur in ihrer Gesamtheit ohne jedwede Spezialisierung eingesetzt. Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes ist es aber vielleicht nicht ohne Interesse, diese Kosten sowohl für Anlage als für Abschreibung in ihren Einzelheiten zu verfolgen. Als Grundlage möge das Hoepfnersche Bad dienen, und zwar in der Konstruktion, wie sie zur Zeit in Fürfurt ihre Anwendung fand. Es soll damit nicht gesagt sein, dass ich diese Form für die einzig richtige halte, aber das Bad hat damals recht gute Dienste geleistet, und wenn auf Grund neuerer Erfahrungen höchstwahrscheinlich Verbesserungen nach dieser oder jener Richtung hin sehr angebracht sein dürften, so ist doch nicht anzunehmen, dass diese Veränderungen von so einschneidendem Einfluss auf den Kostenpunkt sein werden.

Für die Wahl gerade dieser Konstruktion war mir vor allen Dingen der Umstand massgebend, dass ich hier für die Richtigkeit der eingesetzten Zahlen — selbstverständlich für damalige Zeiten und dortige Verhältnisse — aus eigener, jahrelanger Erfahrung einstehen kann. Die Holz- und Eisenteile für die Bäder wurden in Fürfurt nicht selbst angefertigt, sondern von auswärts fertig bezogen

und in der Fabrik nur zusammengesetzt. Die Reparaturen besorgte die Fabrik selbst, und war für diesen Zweck auch eine Schreinerei- und Schmiedeeinrichtung vorhanden.

A) Anlagekosten.

I. Holzgarnitur des Bades.

1.[1]) Sieben Rahmen, 240 mm breit, 50 mm dick Ein „ 140 „ „ 50 „ „	45,— Mk.,
2.[1]) Zwei Deckel mit Verstärkungsleisten	20,— „
3. Sechs grosse Zellen à 11 Mk. Zwei kleine Zellen à 11 „	88,— „
4. Zwei Holzdeckel für die kleinen Zellen à 2 Mk.	4,— „
5. 42 Stück Verjüngungshölzer à 0,25 Mk. . . .	10,50 „
6. Sechs Holzdächer à 0,40 Mk.	2,40 „
7. Fracht	1,50 „
	171,40 Mk.

II. Verankerung.

1. Zwei Balken $^{22}/_{20} \times 230$ Länge „ „ $^{22}/_{20} \times 120$ „ „ „ $^{15}/_{15} \times 50$ „ = 0,3305 cbm à 38 Mk.	12,56 Mk,
2. Sechs Schraubenbolzen mit Gewinde auf beiden Seiten und Schraubenmuttern à 1,50 Mk. . .	9,— „
3. Sechs Unterlegscheiben à 0,20 Mk.	1,20 „
	22,76 Mk.

III. Membranen und Kohlen.

1. 224 Stück künstliche, glasharte Kohlen etwa 300 kg à 45 Mk. pro $^0/_0$ kg	135,— Mk.,
2. 14 Membranen à 3,50 Mk.	49,— „
	184,— Mk.

IV. Kathodengarnitur und Antrieb.

1. Eine Welle, 50 mm Durchmesser, 2,5 m Länge	23,— Mk.,
2. Zwei Stehlager	31,— „
3. Zwei Rotgusslagerschalen	28,80 „
4. Sechs Hülsen à 240 mm Länge, 50 mm Bohrung	28,52 „
5. Eine Hülse 410 mm Länge, 50 mm Bohrung .	8,28 „
6. Eine Hülse 580 „ „ 50 „ „ .	11,04 „
7. Ein Kettenrad mit 40 Zähnen	14,10 „
8. 4,30 m Kette à 2 Mk.	8,60 „
9. Eine Gummibüchse zur Isolation des Kettenrades von der Welle	6,50 „
	160,04 Mk.

1) Die Nummern 1. und 2. bilden den Bäderkasten.

V. Kontakte und Stromleitung.

1. Kathode 3,40 m Kupferschiene $^{100}/_{10}$ mm; 2,24 „ Kupferschiene $^{50}/_{10}$ mm; Anode 6,12 „ Kupferschiene $^{50}/_{10}$ mm	= 67,78 kg à 150 Mk. pro $^{0}/_{0}$ kg	101,67 Mk.,
2. 128 Stück Schraubenbolzen zum Verschrauben der Bleistreifen an den Zinkstreifen und dieser an den Kupferschienen à 2,50 Mk. pro 100 Stück		3,20 „
3. 224 Schraubenbolzen mit Zubehör zum Verschrauben der Bleistreifen an den Kohlen à 2,75 Mk. pro Stück		6,16 „
4. 16 Zinkstreifen à 0,50 Mk. pro Stück		8,— „
5. 224 Stück Bleistreifen = etwa 20 kg à 20 Mk. pro $^{0}/_{0}$ kg		5,— „
		124,03 Mk.

VI. Chlorabzug.

1. 9 m Bleirohr 25 mm lichte Weite; 1,8 „ „ 100 „ „ „; 2,6 „ „ 50 „ „ „	zusammen 74 kg à 25 Mk. pro $^{0}/_{0}$ kg	18,50 Mk.,
2. Montage dieser Bleirohre		9,— „
3. 80 cm Duritschlauch 30 mm lichte Weite = 0,4 kg à 7,35 pro Kilogramm		2,94 „
4. Acht Glaskrümmer à 1 Mk.		8,— „
5. 0,5 qm Bord zum Unterstützen der Rohre . .		0,40 „
		38,84 Mk.

VII. Laugenzu- und Ableitung.

1. Ein Einlaufgefäss mit Zubehör (komplett) [diese Einrichtung war erst versuchsweise eingeführt]	30,— Mk.,
2. 2 m Duritschlauch für Laugenzuleitung = 1 kg .	7,35 „
3. Drei Glaswinkel à 1 Mk.	3,— „
4. Drei Hartgummiröhren für Eintritt, Austritt der Lauge und Entleerung des Bades à 1,50 Mk.	4,50 „
	44,85 Mk.

VIII. Dichtung, Isolation, Verguss, Anstrich u. s. w.

1. Zwei geteerte Jutetücher zur Abdichtung zwischen Rahmen und Bäderdeckel = 2 qm	3,— Mk.,
2. 18 Asbestdichtungen zwischen den einzelnen Rahmen $^{50}/_{2500}$ mm = 1,25 qm = 4 kg à 0,50 Mk.	2,40 „
	5,40 Mk.

	Übertrag	5,40 Mk.,
3.	70 kg Vergusspech (55 kg Hartpech, 15 kg Weichpech) à 6 Mk. pro $^0/_0$ kg	4,20 „
4.	Isolation der Lager (acht Ringe, vier Platten, vier Unterlegscheiben aus Ton, resp. aus Glas) .	2,80 „
5.	Sechs Isolierplatten für den Bäderkasten gegen seine Unterlage (glacierte Tonplatten oder Glas 200 × 200 × 30 mm)	3,60 „
6.	Isolierplatten für die Verankerungsbalken . .	4,80 „
7.	Tonklötzchen zur Isolation der Anoden- von der Kathodenleitung	0,75 „
8.	Anstrich	5,— „
9.	Graphit zum Schmieren der Lager	1,— „
10.	Holzlatten zum Verdecken der Zwischenräume zwischen den einzelnen Kohlen	1,— „
11.	48 Stück Hackenschrauben 12 mm Durchmesser à 0,10 Mk.	4,80 „
		33,35 Mk.

IX. Arbeitslohn für Zusammensetzung des Bades.

Zusammensetzung des Bades . . . . 70,— Mk.,

X. Zusammenstellung.

I.	Holzgarnitur	171,40 Mk.,
II.	Verankerung	22,76 „
III.	Membranen und Kohlen	184,— „
IV.	Kathodengarnitur	160,04 „
V.	Kontakte und Stromleitung	124,03 „
VI.	Chlorabzug	38,84 „
VII.	Laugenleitung	44,85 „
VIII.	Dichtung u. s. w.	33,35 „
IV.	Montage	70,— „
		849,27 Mk.

B) Amortisation des Bades.

I. Holzgarnitur.

1.	Rahmen . . .	45,— Mk.,	
2.	Rahmendeckel .	20,— „	
3.	Zwei Holzdeckel für die kleinen Zellen . . .	4,— „	
4.	Holzdächer . .	2,40 „	
5.	Fracht . . .	1,50 „	
		72,90 Mk., 25 Prozent Amortisation	18,23 Mk.,

	Übertrag	18,23 Mk.,
6. Zellen . . . 88,— Mk.,		
7. Verjüngungshölzer . . . 10,50 „		
98,50 Mk., $66^2/_3$ Prozent Amortisation		65,67 „
		83,90 Mk.

II. Verankerung.

Holzteile und Eisenteile 22,76 Mk. 15 Prozent, Amortisation	3,41 Mk.

III. Kohlen und Membranen.

1. 224 Stück glasharte Kohlen 135 Mk., $66^2/_3$ Prozent Amortisation	90,— Mk.,
2. Membranen 49 Mk. $133^1/_3$ Prozent Amortisation	65,34 „
	155,34 Mk.,

IV. Kathodengarnitur und Antrieb.

Gesamtgarnitur 160,04 Mk., 15 Prozent Amortisation	24,— Mk.

V. Kontakte und Stromleitung.

1. Alle Teile aus Kupfer, Zink, Blei 114,67 Mk., 10 Prozent Amortisation	11,47 Mk.
2. Eiserne Schrauben u. s. w.	4,68 „
	16,15 Mk.

VI. Chlorabzug.

1. Bleirohr 18,50 Mk., 50 Prozent Amortisation .	9,25 Mk.
2. Montage 9 Mk., 50 Prozent Amortisation . . .	4,50 „
3. Duritschlauch 2,94 Mk., 100 Prozent Amortisation	2,94 „
4. Glaskrümmer 8 Mk., 50 Prozent Amortisation .	4,— „
5. Holzteile 0,40 Mk., 50 Prozent Amortisation . .	0,20 „
	20,89 Mk.

VII. Laugenzu- und Abfluss.

1. Einlaufgefäss 30 Mk., 25 Prozent Amortisation .	7,50 Mk.,
2. Duritschlauch, Hartgummiröhren 11,85 Mk., 100 Prozent Amortisation	11,85 „
3. Glaskrümmer 3 Mk., 50 Prozent Amortisation .	1,50 „
	20,85 Mk.

VIII. Dichtung, Isolation u. s. w.

1. Jute, Asbest 5,40 Mk., 50 Prozent Amortisation	2,70 Mk.,
2. Isolation 11,95 Mk., 20 Prozent Amortisation . .	2,39 „
	5,09 Mk.

	Übertrag	5,09 Mk.
3. Verguss, Graphit, Holz 6,20 Mk., 100 Prozent Amortisation		6,20 „
4. Anstrich 5 Mk., 100 Prozent Amortisation . .		5,— „
5. Hackenschrauben 4,80 Mk., 50 Prozent Amortisation		2,40 „
		18,69 Mk.

IX. Montage.

Montage komplett 70 Mk., ohne Rahmenmontage 50 Mk., $133^1/_3$ Prozent Amortisation	80,— Mk.

Zusammenstellung der Amortisation.

I.	Holzgarnitur	83,90 Mk.,
II.	Verankerung	3,41 „
III.	Kohlen u. s. w.	155,34 „
IV.	Kathodengarnitur u. s. w.	24,— „
V.	Kontakte u. s. w.	16,75 „
VI.	Chlorabzug	20,89 „
VII.	Laugenleitung	20,85 „
VIII.	Dichtung u. s. w.	18,69 „
IX.	Montage	80,— „
		423,23 Mk.

Der Preis des Bades stellte sich auf 849,27 Mk., mithin betragen die Abschreibungen rund 50 Prozent. Die Amortisationskosten sind also recht beträchtliche, doch scheint es nicht ausgeschlossen, dieselben durch Einführung passender Verbesserungen wesentlich herabzudrücken.

Mit diesen Betrachtungen sei die anspruchslose Arbeit geschlossen und dem Wohlwollen des Lesers übergeben. Sollte dieselbe in dieser oder jener Beziehung ein geringes Interesse bei den Fachgenossen finden, so wird Verfasser darin die beste Entschädigung für seine Bemühungen erblicken.

1227

Autoren-Register.

Sach-Register.